



ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ

Πρόγραμμα μεταπτυχιακών σπουδών:

«ΧΗΜΙΚΗ ΚΑΙ ΒΙΟΜΟΡΙΑΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ»

Διπλωματική εργασία

**«Δειγματοληψία και προσδιορισμός υπερφθορο-αλκυλιωμένων
ενώσεων(PFAs) στον ατμοσφαιρικό αέρα και στα ύδατα»**

Μαρία Σταμούδη

Επιβλέπων καθηγητής: Ευάγγελος Μπακέας

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 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 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 συγγραφέα/δημιουργού. Ο συγγραφέας/δημιουργός διατηρεί το σύνολο των ηθικών και περιουσιακών του δικαιωμάτων.

**«Δειγματοληψία και προσδιορισμός υπερφθορο-αλκυλιωμένων
ενώσεων(PFAs) στον ατμοσφαιρικό αέρα και στα ύδατα»**

Επιτροπή Επίβλεψης Διπλωματικής Εργασίας

Επιβλέπων Καθηγητής:

Ευάγγελος Μπακέας

Καθηγητής

Περιβαλλοντικής Ανάλυσης

Τμήμα Χημείας

Εθνικό Καποδιστριακό

Πανεπιστήμιο Αθηνών

Συν-Επιβλέπουσα Καθηγήτρια:

Δημητρούλα Λαμπροπούλου

Καθηγήτρια

Περιβαλλοντικής Χημείας

Τμήμα Χημείας

Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσ/νίκης

Ευχαριστίες αρχικά στον καθηγητή κ.Ευάγγελο Μπακέα για τη συνεργασία.

Ευχαριστίες σε αυτούς που στήριζαν την προσπάθεια αυτή.

Περίληψη

Οι υπερφθορο-άλκυλο ουσίες (PFAS) χρησιμοποιούνται ήδη από τη δεκαετία του 1950 ως επιφανειοδραστικά ή ενδιάμεσες ενώσεις τους και ως προστατευτικά επιφανειών σε διάφορες βιομηχανικές και καταναλωτικές εφαρμογές. Αποτελούν κατηγορία των φθοριωμένων ενώσεων. Παρουσιάζουν μοναδικές φυσικοχημικές ιδιότητες, που συνέβαλαν στην ευρεία χρήση τους, αλλά ταυτόχρονα εμφανίζουν βλαβερές επιπτώσεις τόσο στο περιβάλλον, έμβιο και άβιο, όσο και στον ίδιο τον άνθρωπο. Ανήκουν στην κατηγορία των έμμονων οργανικών ρύπων (POPs). Ανιχνεύονται παγκόσμια, εξαιτίας της εξαιρετικής ανθεκτικότητας αλλά και της κινητικότητας τους. Η τάση να συσσωρεύονται εγείρει σοβαρές ανησυχίες για την ανθρώπινη υγεία, τους οργανισμούς και το περιβάλλον γενικότερα.

Είναι επόμενο λοιπόν η ανίχνευση αλλά και η παρακολούθηση των ενώσεων αυτών που βρίσκονται σχεδόν παντού, να παρουσιάζει όχι απλά ενδιαφέρον αλλά να καθίσταται επιτακτική ανάγκη. Σκοπό αυτής της εργασίας αποτελεί η παράθεση των αναλυτικών τεχνικών δειγματοληψίας και προσδιορισμού των τελευταίων χρόνων, δηλαδή της προόδου που έχει σημειωθεί στην ανάλυσή τους, κυρίως στο υδάτινο περιβάλλον αλλά και στον αέρα. Το νερό, ιδίως, έχει αναγνωριστεί ως σημαντική πηγή έκθεσης.

Παρέχονται πληροφορίες για τη συλλογή, την αποθήκευση, την επεξεργασία, το διαχωρισμό (συνήθως με χρωματογραφία) και την ανάλυση των δειγμάτων. Με σύγκριση των μεθόδων, γίνεται φανερή η μεγάλη σημασία της υγρής χρωματογραφίας σε συνδυασμό με τη φασματομετρία μάζας (διαδοχικής), κυρίως για στοχευμένες αναλύσεις, αλλά και η ευρεία χρήση της. Αναδεικνύεται η συμβολή και των υπόλοιπων μεθόδων στην ανάλυση των PFAs. Τέλος εξάγονται αντίστοιχα συμπεράσματα, εντοπίζονται οι προκλήσεις στην ανάλυση και επισημαίνονται οι μελλοντικές προοπτικές.

Λέξεις – Κλειδιά

PFAs, LC-MS/MS, PFOS, SPE, ανάλυση PFAs σε ύδατα/αέρα, DLLME

« Per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS): sampling and determination in water and
air environment »

Maria Stamoudi

Abstract

Per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) have been used since the 1950s as surfactants or their intermediate compounds and as surface protectors in various industrial and consumer applications. They are a category of fluorine compounds. They present unique physicochemical properties, which have contributed to their widespread use, but, at the same time, they have harmful effects both on the environment, both living and non-living, and on humans. They belong to the category of persistent organic pollutants (POPs). They are found worldwide due to their exceptional durability and mobility. The tendency to accumulate raises serious concerns for human health, organisms and the environment in general.

It is therefore logical that the detection and monitoring of these compounds which are found almost everywhere, is not only interesting but becomes an imperative need. The purpose of this paper is to list the analytical techniques of sampling and determination of recent years, that is, the progress that has been made in their analysis, mainly in the water environment but also in the air. Water, in particular, has been identified as an important source of exposure. Information is provided on the collection, storage, processing, separation (usually by chromatography) and analysis of samples. By comparing the methods, the great importance of liquid chromatography in combination with (tandem) mass spectrometry, mainly for target analyses, but also its widespread use, becomes apparent. The contribution of the remaining methods to the analysis of PFAs is highlighted. Finally, corresponding conclusions are drawn, challenges in the analysis are identified and future perspectives are highlighted.

Keywords

PFAs, LC-MS/MS, PFOS, SPE, analysis of PFAs in water/air, DLLME

Περιεχόμενα

Περίληψη.....	v
Abstract.....	vi
Περιεχόμενα.....	vii
Κατάλογος Εικόνων / Σχημάτων.....	viii
Κατάλογος Πινάκων.....	ix
Συντομογραφίες & Ακρωνύμια.....	x
ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	1
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 ^ο Δομή-ιδιότητες των PFAs.....	4
1.1 Δομή.....	4
1.1.1 Οικογένεια των PFAs.....	7
1.1.2 Πρόδρομες ενώσεις.....	11
1.1.3 «Μακράς» και «Βραχείας αλυσίδας PFAs.....	11
1.1.4 Γραμμική και διακλαδισμένη αλυσίδα.....	13
1.1.5 «Παλαιότερες» και «Αναδυόμενες» PFASs.....	13
1.2 Ιδιότητες.....	14
1.2.1 Φυσικές ιδιότητες (ITRC).....	14
1.2.2 Χημικές ιδιότητες (ITRC).....	17
1.2.3 Ιδιότητες των PFAs με βάση βιβλιογραφικές αναφορές	19
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 ^ο Υπερφθοριωμένες ενώσεις στο περιβάλλον.	
Πηγές-Παρουσία.....	29
2.1 Παρουσία στα περιβαλλοντικά μέσα.....	29
2.2 Παρουσία σε ζώντες οργανισμούς και ανθρώπινη έκθεση.....	31
2.3 Πηγές των PFAs.....	32
2.4 Μεταφορά μεγάλης εμβέλειας.....	36
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 ^ο Αναλυτικές τεχνικές δειγματοληψίας και προσδιορισμού σε αέρα και ύδατα.....	38
3.1 Δειγματοληψία (Συλλογή-αποθήκευση-συντήρηση του δείγματος).....	43
3.2 Προ-επεξεργασία του δείγματος.....	51
3.3 Αναλυτικές τεχνικές προσδιορισμού.....	56
3.3.1 Χρωματογραφικές τεχνικές.....	56
3.3.1.1 Μέθοδοι για στοχευμένες αναλύσεις.....	57
3.3.1.2 Μέθοδοι για μη στοχευμένες αναλύσεις.....	63
3.3.1.2.1 Τεχνικές φασματομετρίας μάζας υψηλής ανάλυσης.....	63
3.3.1.2.2 Αναλύσεις TOP και TOF.....	70
3.3.2 Αισθητήρες.....	75
3.3.3 Πρότυπες Αναλυτικές Μέθοδοι.....	82
3.4 Σύγκριση αναλυτικών μεθόδων.....	87
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 ^ο Συμπεράσματα-Προοπτικές.....	91
Βιβλιογραφία.....	93
Παράρτημα Α: Κατάλογος των πολυ- και υπέρ-φθοροαλκυλ ενώσεων (PFAs) και η δομή τους.....	101
Παράρτημα Β: Οι πιο συχνά χρησιμοποιούμενες αναλυτικές μέθοδοι στον προσδιορισμό των PFAs σε υδατικά δείγματα.....	105

Παράρτημα Γ: Μέθοδοι USEPA προσδιορισμού PFAS σε ύδατα και αέρα.....118

Κατάλογος Εικόνων / Σχημάτων

Εικόνα 1 : Αριθμός δημοσιεύσεων για τον προσδιορισμό των PFAs (μέχρι τον Ιούνιο του 2023).....	2
Εικόνα 2. Παραδείγματα ουσιών που είναι ή δεν είναι PFAS με βάση τον νέο ορισμό....	5
Εικόνα 3. Παράδειγμα δομής ένωσης PFAs (PFOA, οξύ).....	7
Εικόνα 4. α) Δομή μιας υπερφθοροαλκυλικής ουσίας, PFOS, σε σύγκριση με β) τη δομή μιας πολυφθοροαλκυλικής ουσίας, σουλφονικό φθοροτελομερές 6:2 (6:2 FTSA).....	8
Εικόνα 5. Γενική ταξινόμηση ουσιών υπερ- και πολυφθοροαλκυλικών (PFAS), με βάση την κοινώς αποδεκτή ορολογία (Buck et al. 2011)	10
Εικόνα 6: Οικογένεια, τάξεις, υπο-τάξεις, ομάδες, υπο-ομάδες και οι πιθανές πρόδρομες ενώσεις των PFAs.....	12
Εικόνα 7. Οδοί υπερ- και πολύ-φθοροαλκυλο ουσιών (PFAS) στο περιβάλλον και η τύχη τους.....	30
Εικόνα 8. Απεικόνιση τοποθεσίας και οδοί μεταφοράς PFAs σε βιομηχανικές περιοχές.....	32
Εικόνα 9. Απεικόνιση τοποθεσίας και οδοί μεταφοράς PFAs σε χώρους εκπαίδευσης για τις πυρκαγιές.....	33
Εικόνα 10. Απεικόνιση τοποθεσίας και οδοί μεταφοράς των PFAs σε χωματερές και εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων, WWTPs.....	33
Εικόνα 11. Οδοί για τη μεταφορά μεγάλης εμβέλειας των PFAs.....	37
Εικόνα 12. Γενικές προφυλάξεις κατά τη δειγματοληψία.....	39
Εικόνα 13. Γραφική απεικόνιση διαδικασιών (πρωτόκολλα) ανάλυσης PFAs.....	42
Εικόνα 14. Σχηματική απεικόνιση (Α) PUF-PAS ή SIP-PAS, (Β) XAD-PAS (C)POCIS.....	45
Εικόνα 15. Σύστημα δειγματοληψίας με GFF + 2 PUF filters + XAD-2 filter.....	46
Εικόνα 16. Υπερ- και πολυφθορο-αλκυλικές ουσίες στο ισοζύγιο της μάζας φθορίου.....	71
Εικόνα 17. Μετατροπή με οξείδωση πρόδρομων σε PFAAs (Houtz and Sedlak, 2012).....	74

Εικόνα 18. Σύνοψη φασματοσκοπικών προσεγγίσεων, βασισμένων σε φθορισμό, για την ανίχνευση PFAS.....	78
Χρονοδιάγραμμα 1.....	38

Κατάλογος Πινάκων

Πίνακας 1-1 Χαρακτηριστικά φθορίου.....	18
Πίνακας 1-2. Χημικές ονομασίες, οι δομές και οι φυσικοχημικές ιδιότητες των HFPO-DA, DONA, EEA και HFPO-TA.....	20
Πίνακας 1-3. Μοριακοί περιγραφείς και φυσική ιδιότητα των PFAS.....	26
Πίνακας 1-4. Φυσικές και Χημικές ιδιότητες των PFOA και PFOS.....	27
Πίνακας 3-5. Ταξινόμηση αισθητήρων για την ανίχνευση των PFAS σύμφωνα με μελέτες.....	77
Πίνακας 3-6. Εγκεκριμένες Πρότυπες Μέθοδοι για δειγματοληψία και ανάλυση των PFAS.....	83
Πίνακας 3-7. Οδηγός δειγματοληψίας των PFAS για τις εγκεκριμένες μεθόδους δειγματοληψίας και ανάλυσης.....	85
Πίνακας 3-8. Αναπτυσσόμενες Πρότυπες Μέθοδοι.....	86
Πίνακας 3-9. Σύγκριση της απόδοσης διαφόρων μεθόδων και τεχνικών μέτρησης των PFAS.....	89

Συντομογραφίες & Ακρωνύμια

ΣΥΝΤΟΜΟΓΡΑΦΙΑ	ΠΛΗΡΗΣ ΟΡΟΣ	ΑΠΟΔΟΣΗ
AAS	Active air sampling	Ενεργή δειγματοληψία αέρα
ABE	Adsorbent-based extraction	Εκχύλιση με βάση προσροφητικό
ACN	Acetonitrile	Ακετονιτρίλιο
ADONA	Ammonium 4,8-dioxa- 3H- perfluorononanoic acid	Άλας αμμωνίου 4,8-διοξα- 3H-υπερφθορο-νανοϊκό οξύ
AFFF	aqueous film-forming foam	Αφρός που σχηματίζει υδατικό φιλμ
AOF	adsorbable organofluorine	Προσροφήσιμο οργανικό φθόριο
APCI	atmospheric pressure photoionization	Χημικός ιονισμός ατμοσφαιρικής πίεσης
APPI	atmospheric pressure chemical ionization	Φωτοϊονισμός ατμοσφαιρικής πίεσης
AS	Active sampling	Ενεργή (ή ενεργητική) δειγματοληψία
ASE	accelerated solvent extraction	Εκχύλιση επιταχυνόμενου διαλύτη
ASTM	american society for testing materials	Αμερικανική Εταιρεία Δοκιμής Υλικών
AuNPs	Gold nanoparticles	Νανοσωματίδια χρυσού
CAS	Chemical Abstracts Service	Χημική υπηρεσία περιλήψεων
CE	Capillary electrophoresis	Τριχοειδής ηλεκτροφόρηση
CI	chemical ionization	Χημικός ιοντισμός
CIC	combustion ion chromatography	Χρωματογραφία ιόντων καύσης

6:2 Cl-PFESA	6:2 chlorinated polyfluorinated ether sulfonic acid	6:2 χλωριωμένο πολυφθορο-αιθερο-σουλφονικό οξύ
CID	Conflict ion distance	Διάσταση με σύγκρουση ιόντων
CMCs	Critical micelle concentration	Κρίσιμη συγκέντρωση μικκυλίων
DGT	Gradient diffusion membrane	Μεμβράνη διάχυσης με κλίση
DI	Direct injection	Απευθείας έγχυση
DLLME	Liquid-liquid dispersion microextraction	Μικροεκχύλιση διασποράς υγρού-υγρού
DNAPL	Dense non-aqueous phase liquid	Πυκνό υγρό μη υδατικής φάσης
DOM	Dissolved organic matter	Διαλυμένη οργανική ύλη
DONA	4,8-dioxa-3H-perfluorononanoic acid	4,8-διοξα-3H-υπερφθορο-νανοϊκό οξύ
3D-PCSI	3D cone spray ionization technique	Τρισδιάστατη τεχνική ιοντισμού με ψεκασμό κώνου
DPV	Differential pulse voltammetry	Διαφορική παλμική βολταμετρία
DQO	Data quality objective	Αντικειμενικά δεδομένα ποιότητας
ECHA	European Chemicals Agency	Ευρωπαϊκός Οργανισμός Χημικών Προϊόντων
ECL	Electrochemiluminescence	Ηλεκτροχημειοφωταύγεια
EEA	Difluoro[1,1,2,2,-tetrafluoro-2-(pentafluoroethoxy)] ethoxy acetic acid	Διφθορο[1,1,2,2-τετραφθορο-2-(πενταφθορο-αιθοξυ)]ακετικό οξύ
EG	Ethylene glycol	Αιθυλενο-γλυκόλη

EI	Electron impact ionization	Ιοντισμός με κρούση ηλεκτρονίων
EOF	Extractable organofluorine	Οργανικό εκχυλιζόμενο φθόριο
EPA	Environment protection agency	Υπηρεσία προστασίας περιβάλλοντος
ESI	Electrospray ionization	Ιοντισμός με ηλεκτροψεκασμό
ETFE	Ethylene tetrafluoroethylene	Αιθυλενο-τετρα-φθορο-αιθυλένιο
FAB-MS	Fast atom bombardment-mass spectrometry	Βομβαρδισμός με ταχεία άτομα-φασματομετρία μάζας
FASA	Perfluoroalkane sulfonamides	Υπερφθορο-αλκανο-σουλφοναμίδια
FASAA	Perfluoroalkane sulfonamido acetic acid	Υπερφθορο-αλκανο-σουλφοναμιδοακετικό οξύ
FASE	Perfluoroalkane sulfonamido ethanol	Υπερφθορο-αλκανο-σουλφονάμιδο αιθανόλη
FeCOOH	Ferrocene carboxylic acids	Φερροκένιο καρβοξυλικά οξέα
FEP	Perfluorinated ethylene-propylene	Υπερφθοριωμένο αιθυλένιο-προπυλένιο
¹⁹F-NMR	¹⁹ F-Nuclear magnetic resonance spectroscopy	Φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού- ¹⁹ F
FOSA or PFOSA	Perfluorooctane sulfonamide	Υπερφθορο-οκτανο-σουλφοναμίδιο
FPPs	Fluorochemical production plants	Μονάδες παραγωγής φθοριοχημικών
FT	Fluorotelomers	Φθοροτελομερή
FTCA	Carboxylic acid fluorotelomers	Φθοροτελομερή καρβοξυλικά οξέα
FTSA	Sulfonic acid fluorotelomers	Φθοροτελομερή σουλφονικά οξέα
GFF	Glass fiber filter	Φίλτρο ινών γυαλιού
GC5A	Guanidinocalix[5]arene	Γουανιδινοκαλιξ[5]αρένιο
GAC	Granular activated carbon	Κοκκώδης ενεργός άνθρακας
GC	Gas chromatography	Αέριος χρωματογραφία
GenX (HFPO-DA, HFPO-DA-NH₄)	Hexafluoropropylene oxide dimer acid (and ammonium salt)	HFPO-DA και το άλας με αμμώνιο
HDPE	High density poly-ethylene	Υψηλής πυκνότητας πολύ-αιθυλένιο
HFPO-DA	Hexafluoropropylene oxide dimer acid	Διμερές οξύ εξαφθοροπροπυλενοξειδίου

HFPO-DA-NH₄	HFPO-DA ammonium salt	HFPO-DA άλας με αμμώνιο
HFPO-TA	Hexafluoropropylene oxide trimeric acid	Τριμερές οξύ εξαφθοροπροπυλενοξειδίου
HPLC	High performance liquid chromatography	Υγρή χρωματογραφία υψηλής απόδοσης
HRMS	High resolution mass spectrometry	Φασματομετρία μάζας υψηλής ευκρίνειας
HVS	High volume sampling	Δειγματοληψία μεγάλου όγκου
ICECLES	Ice concentration linked with extractive stirrer	Συγκέντρωση πάγου σε σύνδεση με τον εκχυλιστικό αναδευτήρα
IPE	Ion pair extraction	Εκχύλιση ζεύγους ιόντων
ITRC	Interstate Technology and Regulatory Council	Διαπολιτειακό Τεχνολογικό και ρυθμιστικό συμβούλιο
K_{aw}	Air/water partition constant	Σταθερά κατανομής αέρα/νερού
K_h	Henry's law constant	Σταθερά νόμου Henry
(K_{Hxd}/αέρας)	Partition coefficient of hexadecane/air	Συντελεστής κατανομής δεκαεξανίου/αέρα
K_i	Adsorption constant at the liquid-liquid interface	Σταθερά προσρόφησης στη διεπιφανειακή στιβάδα υγρού-υγρού
K_{ow}	Octanol/water partition coefficient	Συντελεστής κατανομής Οκτανόλης/νερού
K_{oc}	Organic carbon/water partition coefficient	Συντελεστής κατανομής οργανικού άνθρακα/νερού
LC-MS/MS	Liquid chromatography tandem mass spectrometry	Υγρή χρωματογραφία συνδεδεμένη με διαδοχική φασματομετρία μάζας
LDPE	Low density poly-ethylene	Χαμηλής πυκνότητας πολύ-αιθυλένιο
LDTD	Laser diode thermal desorption	Θερμική εκρόφηση διόδου λέιζερ
LLE	Liquid/liquid extraction	Εκχύλιση υγρού/υγρού
LOD	lower detection limit	Όριο ανίχνευσης
LQ	Quantification limit	Όριο ποσοτικοποίησης
LRAT	Long-range atmospheric transport	ατμοσφαιρική μεταφορά μεγάλης εμβέλειας
LVS	Low volume sampling	Δειγματοληψία χαμηλού όγκου
ME	Microelectrode	Μικροηλεκτρόδιο
MIPs	Molecularly imprinted polymers	Μοριακά αποτυπωμένα πολυμερή

MMF-SPME	Solid phase microextraction of multiple monolithic fibers	Μικροεκχύλιση στερεάς φάσης πολλαπλών μονολιθικών ινών
MOFs	Metal-organic frameworks	Μεταλλο-οργανικά πλαίσια
MWCNTS	Multiwalled carbon nanotube structures	Δομές νανοσωλήνων άνθρακα πολλαπλών τοιχωμάτων
NAA	Nanoporous anodic alumina	Νανοπορώδης ανοδική αλουμίνα
N-EtFOSA	N-ethyl perfluorooctane sulfonamide	N-αιθυλο-υπερφθορο-οκτανο-σουλφοναμίδιο
N-EtFOSAA	N-ethylperfluorooctane sulfonamidoacetic acid	N-αιθυλο-υπερφθορο-οκτανο-σουλφοναμιδο-ακετικό οξύ
N-EtFOSE	N-ethyl perfluorooctane sulfonamido ethanol	N-αιθυλο υπερφθορο-οκτανο σουλφονάμιδο αιθανόλη
N-MeFOSA	N-methyl perfluorooctane sulfonamide	N-μέθυλο-υπερφθορο-οκτανο-σουλφοναμίδιο
N-MeFOSAA	N-Methylperfluorooctane sulfonamidoacetic acid	N-μέθυλο-υπερφθορο-οκτανο-σουλφοναμιδο-ακετικό οξύ
N-MeFOSE	N-methyl perfluorooctane sulfonamido ethanol	N-μέθυλο υπερφθορο-οκτανο σουλφονάμιδο αιθανόλη
NTA	Non targeted analysis	Μη στοχευμένη ανάλυση
NPs	Nanoparticles	Νανοσωματίδια
OCED	economic cooperation and development organization	οργανισμός οικονομικής συνεργασίας και ανάπτυξης
OTeff	effective optical thickness	Αποτελεσματικό οπτικό πάχος
o-PD	o-Phenylenediamine	Ορθο-φαινυλενοδιαμίνη
PAC	Powder activated carbon	Σε σκόνη ενεργός άνθρακας
PAS	Air passive sampling	Παθητική δειγματοληψία αέρα
PDMS	Polydimethylsiloxane	Πολυδιμεθυλοσιλοξάνιο
PASF	Perfluoroalkane sulfonyl fluoride	Υπερφθορο-αλκανο σουλφονυλοφθορίδιο
PEG	Polyethylene glycol	Πολύ-αιθυλενογλυκόλη
PFAs	Per- and polyfluoroalkyl substances	Υπερ- και πολυ-φθοροαλκυλιωμένες ενώσεις
PFAAs	Perfluoroalkyl acid	Υπερφθοροαλκυλιωμένα οξέα
PFCs	Perfluorocarbon	Υπερφθοράνθρακες
PFBA	Perfluorobutanoic acid	Υπερφθοροβουτανικό οξύ

PFBE	Perfluorobutyl ethylene	Υπερφθοροβουτυλαιθυλένιο
PFCA	Perfluoro carboxylic acid	Υπερφθοροαλκυλιωμένα καρβοξυλικά οξέα
PFH_xA	Perfluorohexanoic acid	Υπερφθορο εξανοϊκό οξύ
PFH_xS	Perfluorohexane sulfonic acid	Υπερφθορο εξανο- σουλφονικό οξύ
PFM	Passive flow meters	Παθητικοί μετρητές ροής
PFNA	Perfluorononanoic acid	Υπερφθορονονανοϊκό οξύ
PFOA	Perfluorooctanoic acid	Υπερφθορο-οκτανο καρβοξυλικό οξύ
PFOS	Perfluorooctane sulfonic acid	Υπερφθορο-οκτανο- σουλφονικό οξύ
PFOSA or FOSA	Perfluorooctane sulfonamide	Υπερφθορο-οκτανο- σουλφοναμίδιο
PFPEs	Perfluoropolyether	Υπερφθοροπολυαιθέρες
PFTeDA or PFTA	Perfluorotetradecanoic acid	Υπερφθοροδεκατετρανοϊκό οξύ
PIGE	Particle-induced gamma- ray emission	Εκπομπή ακτίνων γάμμα που προκαλείται από σωματίδια
POCIS	Polar organic chemical integrative sampler	Πολικός δειγματολήπτης με ενσωματωμένη οργανική χημική ουσία
Poly-(VI-EDMA)	Poly(1-vinyl-imidazole- ethylene glycol di- methacrylate)	Πολύ(1-βινυλο-ιμιδαζόλη- αιθυλενογλυκόλη διμεθακρυλικό)
POPs	Persistent organic pollutants	Έμμονοι οργανικοί ρύποι
Ppb	Parts per billion	Μέρη στο δισεκατομμύριο
Ppt	Parts per trillion	Μέρη στο τρισεκατομμύριο
PS	Passive sampling	Παθητική δειγματοληψία
PTFE	Polytetrafluoroethylene	Πολυτετραφθοροαιθυλένιο
PUF	Polyurethane foam	Αφρός πολυουρεθάνης
PVDF	Polyvinylidene fluoride	Φθοριούχο πολυ-βινυλιδένιο
QA	Quality assurance	Διασφάλιση ποιότητας
QAPP	Quality assurance project plan	Σχέδιο διασφάλισης ποιότητας έργου
QC	Quality control	Έλεγχος ποιότητας
QD	Quantum dot	Κβαντική κουκίδα
QFF	Quartz fiber filter	Φίλτρο ινών χαλαζία
QSAR	Quantitative structure- activity relationship	Ποσοτική σχέση δομής- λειτουργίας
qToF-MS/MS	Quadrupole time-of-flight tandem mass spectrometry	Τετράπολη χρόνου-πτήσης διαδοχική φασματομετρία μάζας

REACH	Registration, Evaluation, Authorization and Restriction of Chemicals	Καταχώριση, Αξιολόγηση, Εξουσιοδότηση και Περιορισμός Χημικών Προϊόντων
RIFS	Reflection interference spectroscopy	Φασματοσκοπία αντανakλαστικών παρεμβολών
SBE	Solvent-based extraction	Εκχύλιση με βάση διαλύτη
SBPFM	Sediment Bed Passive Flux Meter	Παθητικός μετρητής ροής ιζημάτων
SBSE	Stir bar sorptive-extraction	Εκχύλιση με ράβδο ανάδευσης ρόφησης
SDS	Sodium dodecyl sulfate	Δωδεκυλο θειϊκό νάτριο
SDSS	Sodium dodecylbenzenesulfonate	Δωδεκυλο-βενζολο-σουλφονικό νάτριο
SIP-PAS	Sorbent-impregnated polyurethane foam -PAS	Αφρός πολυουρεθάνης εμποτισμένος με ροφητή
SLE	Solid liquid extraction	Εκχύλιση στερεού υγρού
SPE	Solid phase extraction	Εκχύλιση στερεάς φάσης
SPMD	Semi-permeable membrane device	Συσκευή ημι-περατής μεμβράνης
SPME	Solid phase micro-extraction	Μικρο-εκχύλιση στερεάς φάσης
SSA	Suspects screening analysis	Ανάλυση ελέγχου υπόπτων
STP	Sewage treatment plants	Μονάδες επεξεργασίας λυμάτων
TA	Targeted analysis	Στοχευμένη ανάλυση
TOC	Total organic carbon	Ολικός οργανικός άνθρακας
TOP	Total Oxidizable Precursors	Δοκιμή Ολικών οξειδώσιμων προδρόμων
TWA	Time weighted average	Χρονικά σταθμισμένος μέσος όρος
UA-DLLME-SFO	Ultrasound assisted - Liquid-liquid dispersion micro-extraction- floating organic droplet solidification	Υποβοήθηση με υπερήχους- DLLME- με στερεοποίηση επιπλέουσας οργανικής σταγόνας
UHPLC	Ultra-high performance liquid chromatography	Υγρή χρωματογραφία υπέρ-υψηλής απόδοσης
UNEP	United Nations Environmental Protection Agency	Υπηρεσία προστασίας περιβάλλοντος ηνωμένων εθνών
UPLC	Ultra-performance liquid chromatography	Υγρή χρωματογραφία υπέρ-απόδοσης
USDOD	US Department of Defense	Υπουργείο άμυνας των ΗΠΑ

USEPA	US Environmental Protection Agency	Υπηρεσία προστασία περιβάλλοντος των ΗΠΑ
VALLME	Vortex-assisted liquid-liquid microextraction	Μικροεκχύλιση υγρού-υγρού υποβοηθούμενη από στροβιλισμό
VOCs	volatile organic compound	Πτητικές οργανικές ενώσεις
Vp	Vapor pressure	Τάση (πίεση) ατμών
4-Vpy	4- Vinyl-pyrrolidine	4- Βινυλοπυρρολιδίνη
WAX	Weak anion exchange	Ανταλλαγή ασθενούς ανιόντος
WWTP	Wastewater treatment plant	Εγκατάσταση επεξεργασίας λυμάτων
XPS	X-ray photoelectron spectroscopy	Φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων ακτίνων X

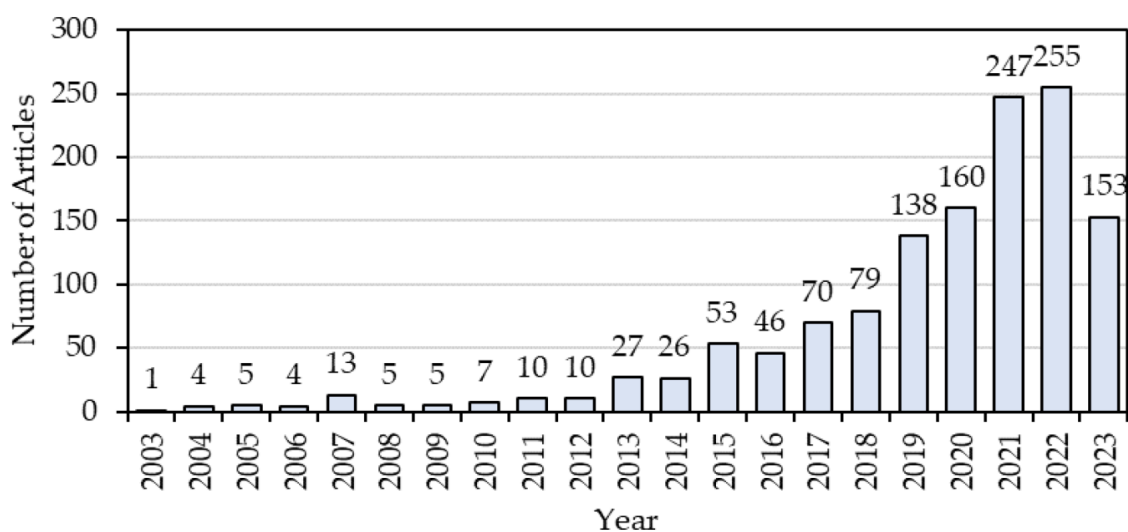
ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Οι υπερφθορο-άλκυλο ενώσεις (PFAS) είναι ανθρωπογενείς οργανικές ουσίες, με περισσότερους από 8000 διαφορετικούς τύπους. Έχουν χρησιμοποιηθεί στη βιομηχανία λόγω των εξαιρετικών ιδιοτήτων τους, όπως υψηλή θερμική και χημική σταθερότητα, απωθητικότητα νερού και ελαίων. Οι ιδιότητες όμως αυτές είναι που παρεμποδίζουν και την αποικοδόμηση τους στο περιβάλλον και στους ζωντανούς οργανισμούς. Οι ισχυροί δεσμοί άνθρακα-φθορίου (C-F) στη δομή τους, καθορίζουν τη συμπεριφορά τους. Χαρακτηρίζονται ως «παντοτινά χημικά» μεταξύ και άλλων ανθεκτικών οργανικών χημικών ουσιών.

Δεν υπάρχουν μόνο οι «παλαιότεροι» ή «παραδοσιακοί» PFAs, που έχουν μελετηθεί αρκετά, αλλά και οι «αναδυόμενοι PFAs» που είναι PFAs που ανιχνεύθηκαν πρόσφατα. Οι επιπτώσεις όλων τους, είναι βλαβερές για τα οικοσυστήματα και τον άνθρωπο, και γι' αυτό είναι αναγκαίες οι προσπάθειες παρακολούθησης της παρουσίας τους και του ποσοτικού προσδιορισμού τους, ώστε να αντιμετωπίζεται ο ενδεχόμενος κίνδυνος. Εντοπίζονται παντού και συνήθως βρίσκονται σε ίχνη.

Ολοένα περισσότερες μελέτες με δεδομένα, καταγράφουν τις δυσμενείς αυτές επιπτώσεις στα ζώα και τον άνθρωπο, που ενδέχεται να γίνουν μεγαλύτερες ελλείψει έγκαιρων παρεμβάσεων. Αναπτύσσονται προσεγγίσεις μείωσης του κινδύνου, με στόχο την άμβλυνση των επιπτώσεων παγκόσμια. Υπεύθυνοι γι' αυτό είναι αρμόδιες αρχές για την προστασία της υγείας και του περιβάλλοντος, οι επιστήμονες καθώς και οι βιομηχανίες. Λαμβάνονται κατάλληλα ρυθμιστικά μέτρα, εφαρμόζονται σχέδια υποκατάστασης των ενώσεων και αντίστοιχες τεχνολογίες αποκατάστασης, ώστε να επέλθει μετριασμός των επιπτώσεων. Ενδεικτικό της μεγάλης σημασίας που έχει ο προσδιορισμός, η διαχείριση και αντιμετώπιση των μολυσματικών αυτών παραγόντων, είναι η δημοσίευση πληθώρας άρθρων από ομάδες επιστημόνων, κατά τα τελευταία έτη (και κυρίως τα 2-3) όπως φαίνεται από την **εικόνα 1**.

Για να πραγματοποιηθούν οι ποσοτικές μετρήσεις των ενώσεων αυτών που βρίσκονται σε πολύ μικρές ποσότητες (ppt) αναπτύχθηκαν κατά το παρελθόν και δοκιμάζονται συνεχώς αναλυτικές τεχνικές που να είναι ικανές. Έτσι γίνεται αποτελεσματική η παρακολούθηση της πορείας τους, από το περιβάλλον μέχρι τις πιθανές οδούς έκθεσης του ανθρώπου. Τα δεδομένα αξιολογούνται, για το αν πρέπει να συνεχίζεται η χρήση τους.



Εικόνα 1 : Αριθμός δημοσιεύσεων για τον προσδιορισμό των PFAs (μέχρι τον Ιούνιο του 2023).
(Kamrun Nahar et al.)

Η υγρή χρωματογραφία (LC) όπως και η αέριος χρωματογραφία (GC) αποτελούν μεθόδους διαχωρισμού στην ανάλυση, με υψηλή διαχωριστική ικανότητα. Ιδίως η υγρή χρωματογραφία υψηλής απόδοσης (HPLC), όπου εφαρμόζεται ροή με υψηλή πίεση, έχει την ευρύτερη αποδοχή, εξαιτίας της ευαισθησίας της, της ικανότητας να προσαρμόζεται εύκολα σε ποσοτικούς προσδιορισμούς που απαιτούν ακρίβεια, είναι κατάλληλη για διαχωρισμούς μη πτητικών ενώσεων και κυρίως της δυνατότητά της να εφαρμόζεται σε μεγάλο εύρος ενώσεων που αφορούν τη βιομηχανία, το δημόσιο και πλήθος επιστημονικών πεδίων. Πρωτεΐνες, υδατάνθρακες, υδρογονάνθρακες, φυτοφάρμακα, φαρμακευτικά σκευάσματα και πλήθος άλλων ομάδων ενώσεων διαχωρίζονται με τις παραπάνω τεχνικές. Τεχνικές χρωματογραφίας εφαρμόζονται και στην ανάλυση των PFAs. Υπάρχει η τάση να συνδυάζονται με φασματομέτρα μαζών, με τις κατά πολύ ανώτερες ικανότητες ταυτοποίησης ουσιών. Επιλέγονται οι βέλτιστες τεχνικές, όπως ο ιοντισμός ηλεκτροψεκασμού (ESI) για την επίτευξη του καλύτερου δυνατού αναλυτικού αποτελέσματος. Για ταυτοποίηση άγνωστων PFAs εφαρμόζονται τεχνικές φασματομετρίας μάζας υψηλής ανάλυσης (HRMS).

Σε αυτή την εργασία, επιχειρείται να δοθεί το φάσμα των αναλυτικών τεχνικών δειγματοληψίας και προσδιορισμού των PFAs (με κριτική διάθεση) που εφαρμόζονται για την ανάλυσή τους και στοχεύουν στον έλεγχο των ενώσεων αυτών. Η ανάλυση αφορά υδατικά δείγματα και δείγματα αέρα. Διακρίνεται η δυσκολία στον προσδιορισμό όλων των ενώσεων τους που τυχόν υπάρχουν στο δείγμα. Η ακριβής και σύμφωνα με τα ποιοτικά πρότυπα ανάλυσή τους επιτυγχάνεται υπό προϋποθέσεις και προγραμματισμό για

τον προσδιορισμό συγκεκριμένων ενώσεων. Επιλέγονται στις μετρήσεις τα κατάλληλα σχήματα δειγματοληψίας και ανάλυσης.

ΔΟΜΗ ΕΡΓΑΣΙΑΣ

Η εργασία αποτελείται από τέσσερα κεφάλαια.

Στο πρώτο κεφάλαιο αρχικά παρατίθενται πληροφορίες που σχετίζονται με τη δομή των ενώσεων αυτών που αποτελούν τη μεγάλη οικογένεια των PFAs. Αναφέρονται οι ιδιότητές τους με βάση το Interstate Technology and Regulatory Council (ITRC) και στη συνέχεια με αναφορά μελέτες επιστημόνων.

Στο δεύτερο κεφάλαιο καταγράφονται οι κυριότερες πηγές, η παρουσία των PFAs και η δυνατότητα μεταφοράς τους, στο περιβάλλον.

Το τρίτο κεφάλαιο αναφέρεται στις κύριες μεθόδους ανάλυσης των PFAs και στις τεχνικές δειγματοληψίας τους στα ύδατα και στον αέρα. Γίνεται προσπάθεια να παρατεθούν οι σύγχρονες τάσεις που επικρατούν στο χώρο αυτό, με γνώμονα αντίστοιχες μελέτες επιστημόνων τα τελευταία χρόνια, που αφορούν την ανάλυση τους. Στο τέλος δίνεται η συγκριτική μελέτη τους.

Στο τέταρτο κεφάλαιο εξάγονται συμπεράσματα όσον αφορά την ανάλυση των PFAs και εξετάζονται οι μελλοντικές προοπτικές της.

Οι δημοσιεύσεις αναζητήθηκαν κυρίως χρησιμοποιώντας τις βάσεις δεδομένων Scopus, Pub Med, οργανισμών όπως ITRC, USEPA.

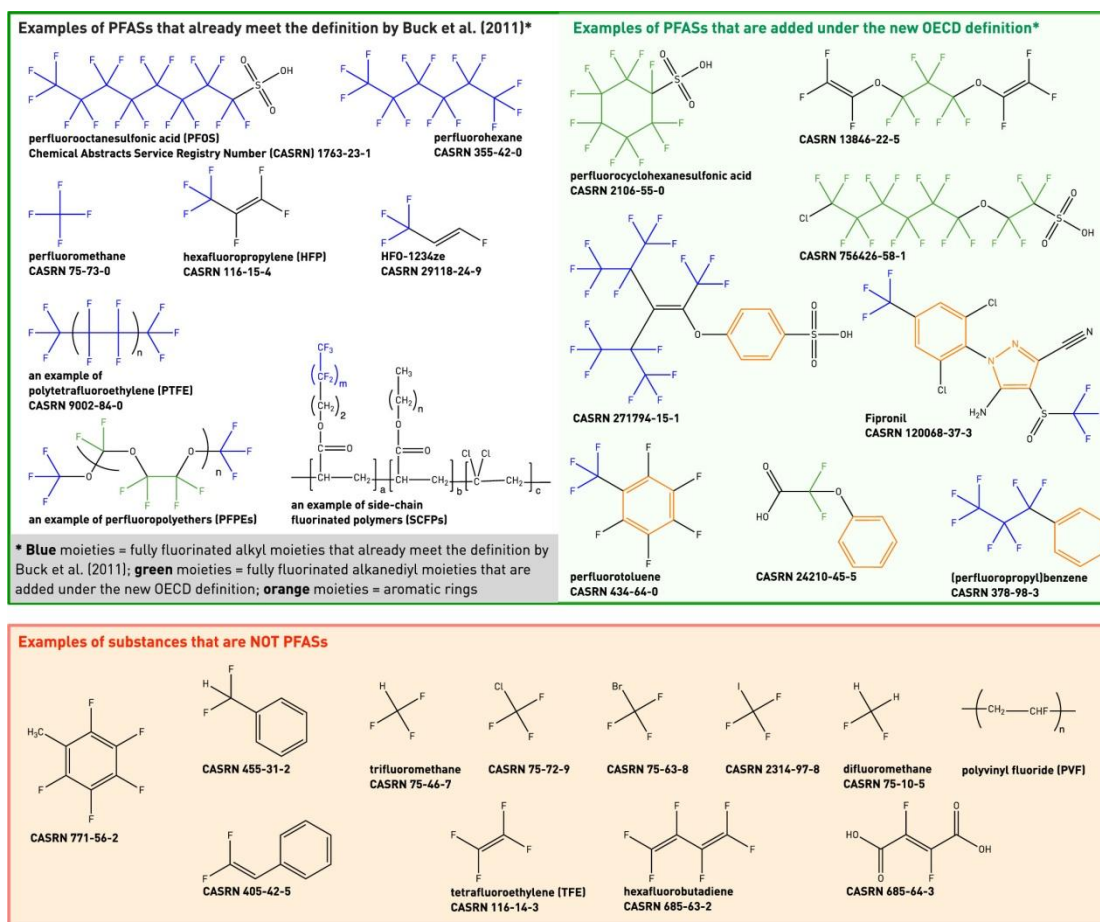
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1^ο

ΔΟΜΗ – ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΩΝ PFASs

1.1 ΔΟΜΗ

Οι «φθοριωμένες ουσίες» ή «φθοριοχημικά» είναι ομάδα από οργανικές ή ανόργανες ενώσεις που περιέχουν τουλάχιστον ένα άτομο φθορίου στην αλυσίδα τους και χαρακτηρίζονται από πολύ διαφορετικές φυσικές, χημικές και βιολογικές ιδιότητες. Υποκατηγορία αυτών των ουσιών αποτελούν οι υπερφθορο-άλκυλο ουσίες, PFASs. «Οι PFAS ορίζονται ως οι φθοριωμένες ουσίες που περιέχουν τουλάχιστον ένα πλήρως φθοριωμένο άτομο άνθρακα μεθυλίου ή μεθυλενίου (άτομο άνθρακα χωρίς H/Cl/Br/I συνδεδεμένο με αυτό), επομένως, με λίγες μόνο σημειωμένες εξαιρέσεις, οποιαδήποτε χημική ουσία με τουλάχιστον μια υπερφθοριωμένη μεθυλική ομάδα ($-\text{CF}_3$) ή μεθυλενική ($-\text{CF}_2-$) είναι μία PFAS» (ΟΟΣΑ, ή OCED, 2021, · Zhanyun Wang et al., 2021). Θα πρέπει στον ορισμό αυτό να σημειωθούν οι εξής περιορισμοί: 1) Τόσο η υπερφθοριωμένη μεθυλική ομάδα όσο και η μεθυλενική είναι κορεσμένες και αλειφατικές. 2) Ο άνθρακας σε μια ομάδα $\text{R}-\text{CF}_2-\text{O}-$ ή $\text{R}-\text{CF}_2-\text{Si}-$ ($\text{R} \neq \text{H/Cl/Br/I}$) είναι υπερφθοριωμένος άνθρακας μεθυλενίου. 3) Σημαντική διάκριση υπάρχει ανάμεσα στην υπερφθοριωμένη ομάδα μεθυλενίου που μπορεί να παρασταθεί ως $>\text{CF}_2$, όπου το σύμβολο $>$ υποδηλώνει δύο απλούς δεσμούς και στην ομάδα του υπερφθοριωμένου μεθυλιδενίου ($=\text{CF}_2$) όπου ο πλήρως φθοριωμένος άνθρακας συνδέεται με το υπόλοιπο μόριο με διπλό δεσμό. Η δεύτερη δεν είναι χαρακτηριστική ομάδα των PFAS. 4) Τέλος, ο υπερφθοριωμένος άνθρακας στο μεθάνιο ($>\text{CF}-$) από μόνος του δεν πληροί τον παραπάνω ορισμό των PFAS». (Grgas D. et al., 2023) Παραδείγματα ενώσεων που μπορεί να ανήκουν ή όχι στις PFASs παρέχονται στην **εικόνα 2**. (Zhanyun Wang et al., 2021)

Ο παραπάνω ορισμός χρησιμοποιείται συνήθως, όμως γενικά δεν υπάρχει καθολικά αποδεκτός ορισμός των PFAS και παρουσιάζει συνεχώς εξέλιξη. Προσαρμόζεται, με βάση το πεδίο εφαρμογής και τα κριτήρια, που υιοθετούνται από τις μελέτες, για αυτήν την ευρεία κατηγορία των ουσιών. (Emiliano Panieri et al., 2022) Οι προσθήκες και γενικότερα ορισμοί που υιοθετήθηκαν από οργανισμούς, ομάδες επιστημόνων, αρχές, προγράμματα, φορείς, δίνονται συνοπτικά παρακάτω από το Interstate Technology and



Εικόνα 2. Παραδείγματα ουσιών που είναι ή δεν είναι PFAS με βάση τον νέο ορισμό. (Zhanyun Wang et al., 2021)

Regulatory Council (ITRC), (διαπολιτειακό ρυθμιστικό συμβούλιο τεχνολογίας), στις Ηνωμένες Πολιτείες: Κατά **Buck et al. (2011)**: «οι φθοριωμένες σε υψηλό βαθμό, αλειφατικές ουσίες, που περιέχουν ένα ή περισσότερα άτομα άνθρακα (C), στα οποία όλα τα άτομα υδρογόνου (H) που υπάρχουν ως υποκαταστάτες, στα μη φθοριωμένα ανάλογα, έχουν αντικατασταθεί από άτομα φθορίου (F), με τέτοιο τρόπο ώστε να περιέχεται το υπερφθοροαλκυλικό τμήμα C_nF_{2n+1} ...» **OECD (ΟΟΣΑ) (2021)**: «Οι PFAS, συμπεριλαμβανομένων των υπερφθορανθράκων, που περιέχουν ένα υπερφθορο-αλκυλικό τμήμα με τρεις ή περισσότερους άνθρακες (δηλ. $-C_nF_{2n-}$, $n \geq 3$) ή τμήμα υπερφθορο-αλκυλαιθέρα με δύο ή περισσότερους άνθρακες (δηλ. $-C_nF_{2n}OC_mF_{2m-}$, n και $m \geq 1$).

USEPA OPPT (2021): "μια δομή που περιέχει τη μονάδα $R-CF_2-CF(R')(R'')$, όπου τα R, R' και R" δεν αντιστοιχούν σε άτομα "H" και ο δεσμοί άνθρακα-άνθρακα είναι κορεσμένοι (σημείωση: περιλαμβάνονται διακλάδωση, ετεροάτομα και κυκλικές δομές).

APXES NDAA, WA, CA, VT, ME (2019,2020,2021): «Οργανικές χημικές ουσίες που περιέχουν τουλάχιστον ένα πλήρως φθοριωμένο άτομο άνθρακα»

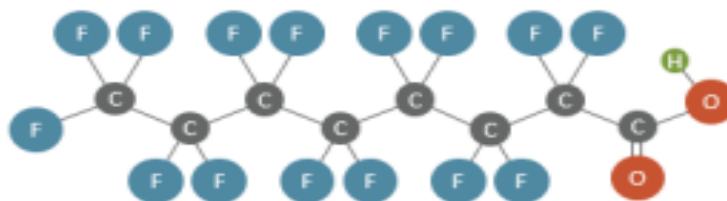
TURA Πρόγραμμα, Μασσαχουσέτη (TURA 2023): «PFAS που δεν ορίζονται αλλιώς, περιλαμβάνουν αυτές που περιέχουν ένα τμήμα υπερφθορο-αλκυλίου με τρεις ή περισσότερους άνθρακες (π.χ., $-C_nF_{2n}-$, $n \geq 3$, ή $CF_3-C_nF_{2n}-$, $n \geq 2$) ή υπερφθορο-αλκυλ-αιθερομάδα με δύο ή περισσότερους άνθρακες (π.χ. $-C_nF_{2n}OC_mF_{2m}-$, n και $m \geq 1$). Σ' αυτά τα παραδείγματα δομών όπου εμφανίζεται η παύλα (-) δεν είναι δεσμός με ένα υδρογόνο, αλλά μπορεί να αντιπροσωπεύει μία ευθύγραμμη ή διακλαδισμένη δομή».

USEPA CCL5: «Για τις ανάγκες του CCL 5, οι υπερ- και πολύ-φθορο αλκυλιωμένες ουσίες (PFAS) ορίζονται ως προς τη δομή τους, ως οι χημικές ουσίες που περιέχουν μία τουλάχιστον από τις τρεις ακόλουθες δομές: $R-(CF_2)-CF(R')R''$, όπου τόσο στην ομάδα CF_2 όσο και στην CF οι άνθρακες είναι κορεσμένοι και καμία από τις ομάδες αλκυλίου δεν μπορεί να είναι υδρογόνο, $R-CF_2OCF_2-R'$, όπου και στις δύο ομάδες CF_2 οι άνθρακες είναι κορεσμένοι και καμία από τις ομάδες αλκυλίου δεν μπορεί να είναι υδρογόνο, $CF_3C(CF_3)RR'$, όπου όλοι οι άνθρακες είναι κορεσμένοι και καμία από τις ομάδες αλκυλίου δεν μπορεί να είναι υδρογόνο».

Έχουν δοθεί ορισμοί και από ομάδες επιστημόνων, όπως των Mohamed Ateia et al.(2018): Οι μοριακές δομές των PFAS αποτελούνται από μια αλειφατική αλυσίδα (ή πολλαπλές αλυσίδες), στην οποία είτε όλα (δηλαδή υπέρ-) είτε μέρος (δηλ. πολυ-) των υδρογόνων αντικαθίστανται από φθόριο έτσι ώστε να περιέχουν τουλάχιστον ένα τμήμα φθοροαλκυλίου (C_nF_{2n+1}) με τερματική λειτουργική ομάδα (π.χ. καρβοξυλικά, σουλφονικά, σουλφοναμίδια, φωσφονικά και αλκοόλες). Μία προσέγγιση ορισμού προτείνει να ληφθεί υπόψη το ποσοστό φθορίου στην ένωση (εκατοστιαία αναλογία). (Linda G. T. Gaines et al.,2023) Η USEPA διαθέτει τον CompTox Chemicals,έναν πίνακα ελέγχου, (<https://comptox.epa.gov/dashboard/chemical-lists/PFAS MASTER>) που αποτελεί μια μεγάλη διαθέσιμη (δημόσια) πηγή για δομές των PFAS και τις προβλεπόμενες ιδιότητες τους. Επίσης ο οργανισμός, κατέληξε σε μια λίστα PFASSTRUCTV5 (USEPA 2022)(τρέχουσα έκδοση) που περιέχει περισσότερες από 14.000 δομές εφαρμόζοντας ένα μικρό σύνολο φίλτρων δομής σε ολόκληρη τη βάση δεδομένων EPA DSSTox (που αυτή τη στιγμή ξεπερνά τις 1.200.000 ουσίες) και σε ένα αρχείο, το PFASMASTER (USEPA 2020) που υπερβαίνει αυτήν τη στιγμή τις 12.000 ουσίες και περιλαμβάνει δομές των PFAS από την PFASSTRUCTV5 και από πολλές δημόσιες λίστες PFAS. Η προσπάθεια αυτή της USEPA έχει μεγαλύτερη ευρύτητα σε σχέση με τον ορισμό των Buck et al. (2011) και του ΟΟΣΑ (2021), περιλαμβάνει λίστες

PFAS που είναι διαθέσιμες στο κοινό, και προσπαθεί να συμπεριλάβει μικρές, φθοριούχες χημικές ουσίες που ενδέχεται και αυτές να προκαλέσουν ανησυχία λόγω των επιπτώσεών τους. (ITRC,2023, · Hammel et al.,2022)

Τυπική δομή ενός μορίου PFAs παριστάνεται ακόλουθα στην **εικόνα 3** (PFOA).



Εικόνα 3. Παράδειγμα δομής ένωσης PFAs (PFOA, οξύ) (ITRC,2023)

Τα άτομα άνθρακα συνδέονται σε αλυσίδα. Τα άτομα φθορίου συνδέονται με τα άτομα του άνθρακα σε όλες τις πιθανές θέσεις σύνδεσης, καθιστώντας αυτό υπερφθοριωμένο. Εάν κάποια από τα άτομα φθορίου αντικατασταθούν από άλλα άτομα (όπως οξυγόνο ή υδρογόνο), η ένωση χαρακτηρίζεται πολυφθοριωμένη. Το φθοριωμένο αυτό τμήμα του μορίου αποτελεί την «ουρά» του, η οποία εμφανίζει σταθερότητα διαθέτοντας ισχυρούς δεσμούς, ενώ παράλληλα αποκτά ιδιότητες λιπιδίων και υδατοαπωθητικότητας. Η ένωση καθίσταται ανθεκτική στο περιβάλλον. Στο μόριο διακρίνεται και η «κεφαλή» του, η οποία περιλαμβάνει τη χαρακτηριστική ομάδα της ένωσης. Μπορεί να φορτιστεί αρνητικά στη συγκεκριμένη περίπτωση, εάν το υδρογόνο απομακρυνθεί σε υδατικό περιβάλλον, ως οξύ (πολική ένωση). Αναπτύσσονται ηλεκτροστατικές έλξεις και γενικά η άκρη αυτή έχει υδρόφιλο χαρακτήρα. (ITRC, 2023) Παρατίθεται στο παράρτημα Α κατάλογος των πολυ- και υπέρ-φθοροαλκυλ ενώσεων (PFAs) και η δομή τους.

1.1.1 Οικογένεια PFAs

Οι PFAS, που συνιστούν μία οικογένεια ενώσεων, αποτελούνται από μεγάλη ποικιλία μορίων με διαφορετικές δομές, φυσικές και χημικές ιδιότητες καθώς και μοριακά βάρη, έχοντας ως κοινά δομικά χαρακτηριστικά τα τμήματα υπερφθοροαλκυλίου. Συναντώνται πολυμερή και μη πολυμερή, υψηλού μοριακού βάρους, ουδέτερες, ανιονικές, κατιονικές και αμφι-ιονικές ουσίες, στερεά, υγρά και αέρια· ουσίες με υψηλή δραστηριότητα και μη δραστικές (αδρανείς) ουσίες, με υψηλή διαλυτότητα και δυσδιάλυτες ουσίες, πτητικές και

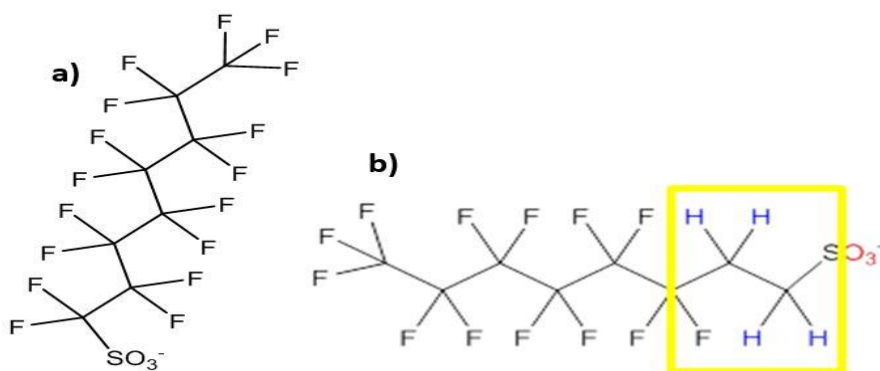
μη πτητικές ουσίες. Στο περιβάλλον, μερικές ενώσεις PFAS εμφανίζονται να «κινούνται», και άλλες να είναι «ακίνητες», ενώ άλλες παρουσιάζουν βιοσυσώρευση και άλλες όχι. (Ian T. Cousins et al.,2020)

Η οικογένεια αυτή διακρίνεται σε δύο κύριες τάξεις (κατηγορίες):
i) μη πολυμερείς και ii) πολυμερείς ενώσεις.

i) Οι μη πολυμερείς PFAS περιλαμβάνουν τις: α) Υπερφθορο-αλκυλικές ενώσεις και β) Πολυφθορο-αλκυλικές ενώσεις

α) Οι υπερφθορο-αλκυλικές ενώσεις, ορίζονται ως οι αλειφατικές ενώσεις στις οποίες όλα τα άτομα H που συνδέονται με άτομα C στο μη φθοριωμένο ανάλογο από το οποίο προέρχονται, έχουν αντικατασταθεί από άτομα F, εκτός όμως από εκείνα τα άτομα H των οποίων η υποκατάσταση θα τροποποιούσε λειτουργικά την ένωση, δηλ. της χαρακτηριστικής της ομάδας. Αυτή η διατύπωση είναι σύμφωνη με τον ορισμό του "perfluoro" (υπερφθορο) και του "perfluorinated" (υπερφθοριωμένες).

β) Οι πολυφθορο-αλκυλικές ενώσεις, ορίζονται ως οι αλειφατικές ουσίες στις οποίες όλα τα άτομα H που συνδέονται με τουλάχιστον ένα (αλλά όχι όλα) από τα άτομα C έχουν αντικατασταθεί από άτομα F, με τέτοιο τρόπο ώστε να περιέχουν το υπερφθοροαλκυλικό τμήμα $C_nF_{2n+1}-$ (π.χ. $C_8F_{17}CH_2CH_2OH$) . Οι διαφορές στη δομή μεταξύ υπερφθοροαλκυλικών και πολυ-φθοροαλκυλικών ενώσεων απεικονίζεται στο παράδειγμα της εικόνας 4.



Εικόνα 4. α) Δομή μιας υπερφθοροαλκυλικής ουσίας, PFOS, σε σύγκριση με β) τη δομή μιας πολυφθοροαλκυλικής ουσίας, σουλφονικό φθοροτελομερές 6:2 (6:2 FTSA). (TRC)

Έτσι, ενώ η γενική χημική έννοια της «πολυφθορίωσης» περιλαμβάνει ενώσεις που περιέχουν «σκορπισμένα» πολλαπλά άτομα F (όπως στο $CH_2FCHFCHFCH_2OH$), καθώς

και «ομαδοποιημένα» (όπως στο $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_2\text{COOH}$), θεωρούμε ότι **μόνο** εκείνες οι πολυφθοριωμένες ουσίες που έχουν τουλάχιστον ένα υπερφθοροαλκυλικό τμήμα $\text{C}_n\text{F}_{2n+1}$ – συγκαταλέγονται στην οικογένεια των PFAS. (Buck et al.,2011)

Επιπλέον, στη γενική κατάταξη οι μη πολυμερείς PFAS διαιρούνται σε τέσσερις ομάδες:

[i] υπερφθοροαλκυλικά οξέα (PFAAs) συμπεριλαμβανομένων των υπερφθορο-αλκυλο-καρβοξυλικών οξέων (PFCAs) και των υπερφθορο-αλκανο-σουλφονικών οξέων (PFSAs),

[ii] ενώσεις που προέρχονται από υπερφθοροαλκυλικά άλατα (σουλφονυλικά οξέα), ουσίες με βάση PASF),

[iii] ενώσεις που προέρχονται από πρώτες ύλες φθοριοτελομερών (ουσίες με βάση FT) και

[iv] ουσίες με βάση τους υπερ- και πολύ-φθοροαλκυλαιθέρες.

Οι ουσίες σχετικές με PASF μπορούν εν μέρει να μετατραπούν σε PFCAs και/ή PFSA στο περιβάλλον και στους ζωντανούς οργανισμούς, ενώ οι ουσίες που βασίζονται σε FT μπορούν εν μέρει να μετατραπούν σε PFCA στο περιβάλλον και στους ζωντανούς οργανισμούς . (ΟΟΣΑ, 2015)

Πιο αναλυτικά, οι βασικές ομάδες που συνιστούν τις υπερ-φθοροαλκυλο ενώσεις είναι: αλειφατικοί υπερφθοράνθρακες (PFCs), υπερφθοροαλκυλικά οξέα (PFAAs), υπερφθοροαλκανο σουλφονυλο-φθορίδια, υπερφθοροαλκανο-σουλφοναμίδια, υπερφθορο-αλκυλ ιωρίδια, υπερφθορο-αλκυλαλδεΐδες. (Grgas D.et al., 2023)

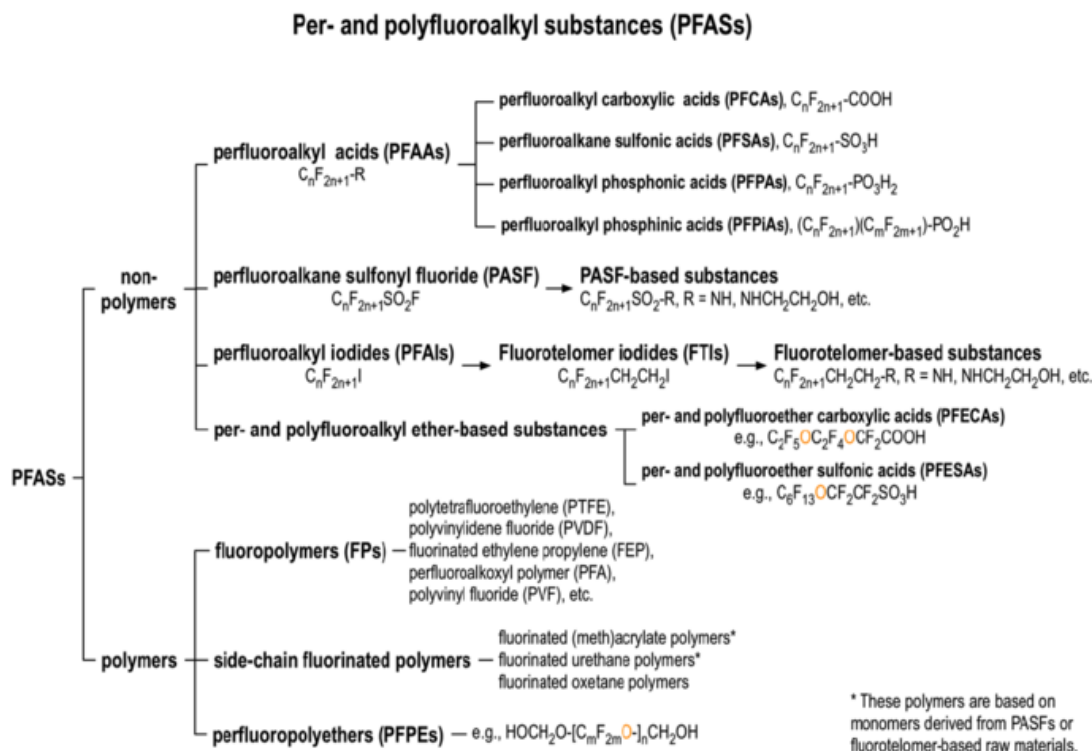
Αξίζει να αναφερθεί εδώ ότι στο παρελθόν, ορισμένες PFAS είχαν αναφερθεί ως "PFCs"(υπερφθοράνθρακες). Ο όρος αυτός περιγράφει ουσίες που περιέχουν μόνο άτομα άνθρακα και φθορίου και έχουν ιδιότητες και λειτουργίες που κατά βάση είναι διαφορετικές από εκείνες πολλών PFAS. (ΟΟΣΑ,2015)

Οι βασικές ομάδες που συνιστούν τις πολυ-φθοροαλκυλο ενώσεις είναι: παράγωγα υπερφθορο-αλκανο-σουλφοναμιδίου, ενώσεις με βάση φθοροτελομερή, ημιφθοριωμένα n-αλκάνια και αλκένια. (Grgas D,et al.,2023)

Οι ταξινόμηση παρέχεται στις **εικόνες 5 και 6**.

ii) Γενικά οι πολυμερείς ενώσεις έχουν πολύ διαφορετικές φυσικές, χημικές και βιολογικές ιδιότητες, από τις χημικές ουσίες χαμηλού μοριακού βάρους από τις οποίες αποτελούνται (μονομερή) .

Ακριβή κριτήρια για τη διάκριση των πολυμερών από τα μη πολυμερή έχουν θεσπιστεί, για παράδειγμα, βάσει της νομοθεσίας REACH της Ευρωπαϊκής Ένωσης (ECHA, 2008). Στις πολυμερείς PFAS υπάγονται τρεις υπο-κατηγορίες (υπο-τάξεις) ουσιών:



Εικόνα 5. Γενική ταξινόμηση ουσιών υπερ- και πολυφθοροαλκυλικών (PFAS), με βάση την κοινώς αποδεκτή ορολογία (Buck et al. 2011). Ο αριθμός τους αναδιαμορφώνεται και ενημερώνεται από τον ΟΟΣΑ (2013) με νέες διαθέσιμες πληροφορίες (ιδίως, σχετικά με ουσίες που σχετίζονται με υπερ- και πολυφθοροαλκυλαιθέρες). (OCED, 2015)

[i] Φθοροπολυμερή: Στην αλυσίδα τα άτομα άνθρακα είναι άμεσα συνδεδεμένα με άτομα φθορίου (π.χ. πολυτετραφθοροαιθυλένιο ή PTFE, φθοριούχο πολυβινυλιδένιο ή PVDF, φθοριωμένο αιθυλενοπροπυλένιο ή FEP, πολυμερές υπερφθοροαλκοξύλιο ή PFA). Δεν παρασκευάζονται από μη πολυμερείς πρώτες ύλες (το υπερφθοροβουτυλο-αιθυλένιο (PFBE) μπορεί να χρησιμοποιηθεί μαζί με άλλα μονομερή σε ορισμένες περιπτώσεις).

[ii] Φθοριωμένα πολυμερή πλευρικής αλυσίδας: ποικίλες μεταβλητές συνθέσεις του σκελετού από μη φθοριωμένους άνθρακες με πολυφθοροάλκυλο πλευρικές αλυσίδες(και πιθανώς υπερφθοροάλκυλο), οι οποίες συχνά προέρχονται από ουσίες PASF ή FT.

[iii] Υπερφθοροπολυαιθέρες (PFPEs): φθοριούχα πολυμερή που αποτελούνται από σκελετό που περιέχει άνθρακες και οξυγόνο και με άμεσα συνδεδεμένα στους άνθρακες τα άτομα του φθορίου. Τα PFPE δεν παράγονται από PFAA και ουσίες που σχετίζονται με PASF και FT. Σε ορισμένες περιπτώσεις, οι PFPE είναι ομόλογοι μεγαλύτερης αλυσίδας

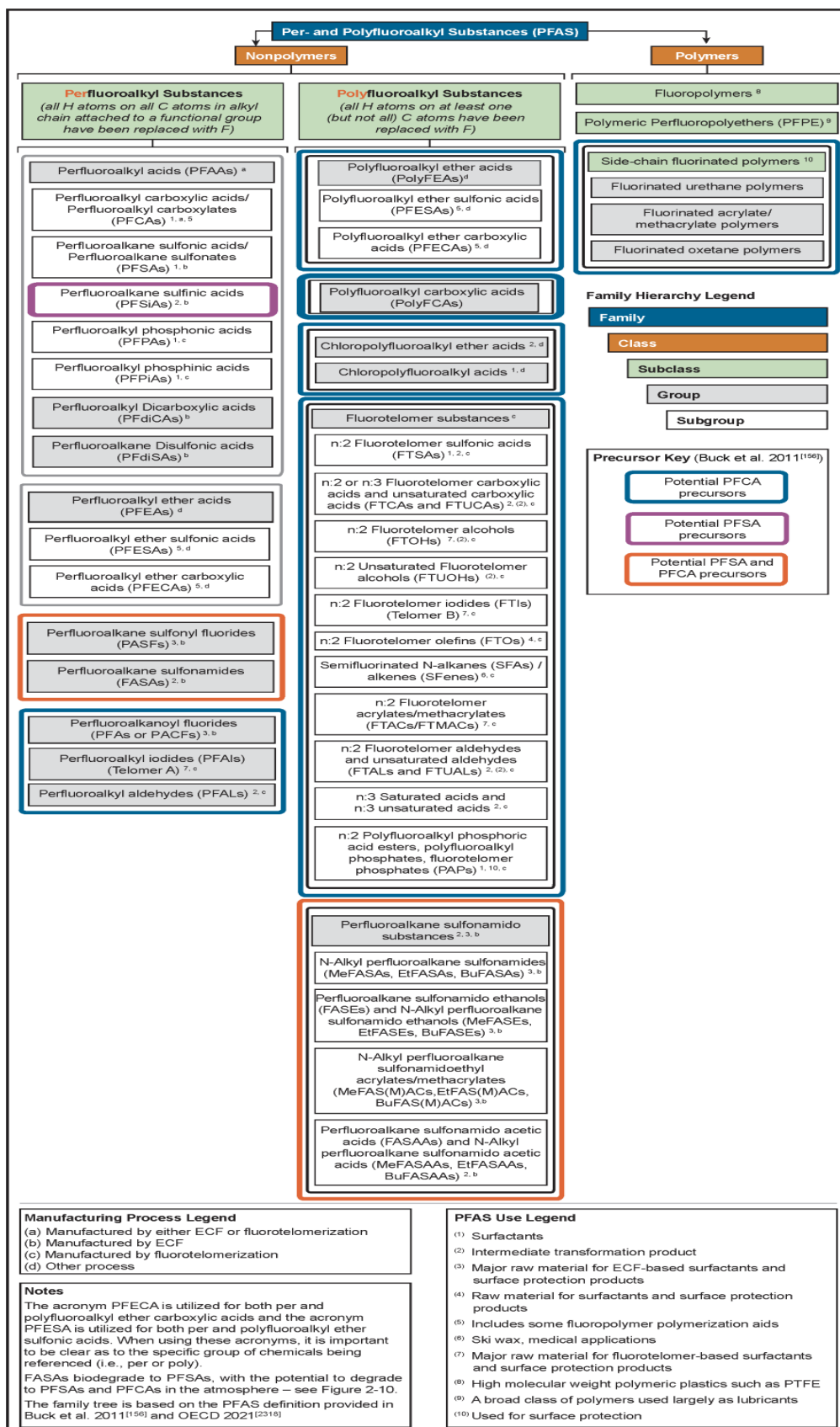
μη πολυμερών ουσιών, υπέρ και πολυφθορο-αλκυλαιθέρων (ΟΟΣΑ,2015, · Grgas D,et al.,2023)

1.1.2 Πρόδρομες ενώσεις

Οι πρόδρομες ενώσεις αναφέρονται στις ομάδες των PFAS, που μπορούν να μετασχηματιστούν σε υπέρ-φθοριωμένα οξέα και συγκεκριμένα σε PFCA ή PFSA, υπό την προϋπόθεση, φυσικά, ότι έχουν το αντίστοιχο υπερφθορο-αλκυλικό τμήμα. Κυρίως, οι πολυφθορο-αλκυλικές ενώσεις είναι αυτές που έχουν τη δυνατότητα να μετασχηματίζονται αβιοτικά ή βιοτικά σε υπερφθορο-αλκυλικές ενώσεις. Για παράδειγμα, η $C_nF_{2n+1}SO_2NHCH_2CH_2OH$ (μία πολύ-φθοροαλκυλική ουσία) μπορεί να αποικοδομηθεί στο περιβάλλον σε $C_nF_{2n+1}SO_3H$ (υπερ-φθοροαλκυλική ουσία). (Buck et al.,2011) Ο δεσμός άνθρακα-υδρογόνου (μη φθοριωμένος) στα μόρια πολυφθοροαλκυλίων αποτελεί ένα «αδύναμο» σημείο στην ανθρακική αλυσίδα που μπορεί να είναι ευαίσθητο σε βιοτικό ή αβιοτικό μετασχηματισμό. Για αυτό το λόγο οι πολυφθοροαλκυλικές ουσίες που περιέχουν την ομάδα υπερφθοροαλκυλίου C_nF_{2n+1} , είναι πιθανές πρόδρομες ενώσεις που μετασχηματίζονται σε PFAA (ITRC, 2023). Στην **εικόνα 6** πέρα από τις τάξεις υπο- τάξεις κ.τ.λ. της οικογένειας των PFAs, φαίνονται οι ομάδες και υπο-ομάδες που μπορούν δυνητικά να αποτελέσουν πρόδρομες ενώσεις των PFCA και PFSA.

1.1.3 «Μακράς» και «Βραχείας» αλυσίδας PFASs

Οι PFAS, και ειδικότερα τα υπερφθοροαλκυλικά οξέα, PFCA και PFSA με τα ανιόντα τους, αναφέρονται συχνά ως «μακράς αλυσίδας» ή «βραχείας αλυσίδας». Ο ΟΟΣΑ (2011), ορίζει, ότι η «μακριά αλυσίδα» αναφέρεται σε υπερφθορο-αλκυλο καρβοξυλικά οξέα με οκτώ άνθρακες και άνω (δηλ. με 7 ή περισσότερους υπερ-φθοριωμένους άνθρακες) και υπερφθορο-αλκανο σουλφονικά οξέα με έξι άνθρακες και άνω (δηλ. με 6 ή περισσότερους υπερφθοριωμένους άνθρακες). Ο ορισμός αυτός αναφέρεται και στις πρόδρομες ουσίες που έχουν τη δυνατότητα να μετατραπούν σε PFCA μακρίας αλυσίδας ή PFSA, στο περιβάλλον ή τους ζωντανούς οργανισμούς, όπως ουσίες των PASF και FT. (ΟΟΣΑ 2015) Η διαφορά αυτή στον ορισμό για τα PFCA και τα PFSA και των προδρόμων τους ως «μακράς αλυσίδας» ανάλογα με τον αριθμό των ατόμων C που έχουν, υπάρχει διότι για παράδειγμα μία ένωση των PFSA (όπως η $PFHxS$, $C_6F_{13}SO_3H$) με δεδομένο αριθμό ανθράκων (6 στο συγκεκριμένο παράδειγμα) έχει μεγαλύτερη τάση να βιοσυμπυκνώνεται και /ή βιοσυσσωρεύεται από μία ένωση των PFCA με τον ίδιο αριθμό ατόμων C (όπως η $PFHxA$, $C_5F_{11}COOH$).



Εικόνα 6: Οικογένεια, τάξεις, υπο-τάξεις, ομάδες, υπο-ομάδες και οι πιθανές πρόδρομες ενώσεις των PFAs (ITRC,2023)

Αν και ο ορισμός αυτός αναφέρεται μόνο στα καρβοξυλικά και σουλφονικά οξέα και τους προδρόμους τους και δεν έχει προταθεί επίσημη διάκριση για τις PFAS ως «μακράς αλυσίδας» και «βραχείας αλυσίδας» (ΟΟΣΑ 2015), μπορεί κανείς να θεωρήσει γενικά, ότι μια αλυσίδα υπερφθοροαλκυλίου με 7 ή περισσότερα άτομα C, π.χ. $C_7F_{15}-$, είναι, σε κάθε περίπτωση, «μακριά». (Buck et al.,2011) Επίσης οι PFAs κατηγοριοποιούνται σε PFAS «εξαιρετικά βραχείας» και «βραχείας» αλυσίδας, με βάση τον αριθμό των τμημάτων CF_2 , όταν έχουν αντίστοιχα, 2-3 και 4-7 πλήρως φθοριωμένα άτομα C. (Mohamed Ateia et al.,2018)

1.1.4 Γραμμική και διακλαδισμένη αλυσίδα

Πολλές PFAS υπάρχουν ως οικογένειες ισομερών λόγω της διακλάδωσης του κύριου σκελετού των ανθράκων, C. Τα γραμμικά ισομερή, αποτελούνται από άνθρακες που συνδέονται μόνο με 1 ή 2 άλλα άτομα C. Τα διακλαδισμένα ισομερή, αποτελούνται από άτομα C που μπορεί να συνδέονται με περισσότερα από 2 άτομα C, με αποτέλεσμα τη διακλάδωση της ραχοκοκαλιάς των ατόμων C. Για παράδειγμα, το PFOS υπάρχει συνήθως σε περιβαλλοντικά δείγματα, ως μείγμα του γραμμικού ισομερούς και 10 διακλαδισμένων ισομερών, ενώ άλλα 89 ομοειδή είναι θεωρητικά πιθανά. Δύο είναι οι κύριες μέθοδοι παρασκευής των PFAS. Η πρώτη μέθοδος, η διαδικασία τελομερισμού παράγει κυρίως ή αποκλειστικά γραμμικές PFAS, ενώ η δεύτερη, η ηλεκτροχημική φθορίωση παράγει ένα μείγμα διακλαδισμένων και γραμμικών ισομερών. Γενικά, με τον τύπο $C_nF_{2n+1}-$, αντιπροσωπεύονται τόσο οι γραμμικές όσο και οι διακλαδισμένες δομές, ακόμη και για ουσίες που, λόγω της διαδικασίας παρασκευής τους (παραπάνω), μπορεί να είναι κυρίως γραμμικές, έτσι ώστε το $C_nF_{2n+1}-$ να είναι ισοδύναμο με το $F(CF_2)_n-$. Είναι επόμενο, μείγμα γραμμικών και διακλαδισμένων ισομερών να παρουσιάζει προκλήσεις, όσον αφορά στην παροχή ακριβούς ποσοτικού προσδιορισμού πολλών ενώσεων των PFAS στις περιβαλλοντικές μήτρες. (Buck et al.,2011)

1.1.5 «Παλαιότερες» και «Αναδυόμενες» PFASs

Η ανίχνευσή των «αναδυόμενων» PFAs, κατέστη δυνατή, λόγω της αυξανόμενης διαθεσιμότητας συστημάτων φασματομετρίας μάζας υψηλής ανάλυσης (HRMS), που οδήγησε σε σημαντική πρόοδο στην ανίχνευση και ταυτοποίηση προηγουμένως άγνωστων ενώσεων των PFAs. Οι «αναδυόμενες PFAs» περιλαμβάνουν τις πρόσφατα αναγνωρισμένες και προηγουμένως άγνωστες PFAs, στις οποίες συμπεριλαμβάνονται και πιθανές πρόδρομες ενώσεις των PFOS και PFOA. (Feng Xiao, 2017). Αν και πολλές απ' αυτές μπορούν να αποικοδομηθούν στο περιβάλλον, θεωρούνται ως ανθεκτικές ή ψευδο-

έμμονες λόγω του ότι απελευθερώνονται συνεχώς σ' αυτό, μια και είναι μεγάλη η παραγωγή και χρήση μεγάλου αριθμού χημικών προϊόντων που τις περιέχουν. Ονομάζονται επίσης "αναδυόμενοι ρύποι" και παρουσιάζουν μεγάλο ενδιαφέρον τις τελευταίες δεκαετίες διότι εμπεριέχουν δυνητικό κίνδυνο για την υγεία και το περιβάλλον, ενώ δεν παρακολουθούνται και δεν έχουν μελετηθεί, όπως οι παραδοσιακές PFAs. (Gabriel Jiménez-Skrzypek, et al., 2023)

1.2 ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ

Είναι γνωστές οι τιμές αρκετών ιδιοτήτων για ορισμένες PFAs, αλλά όχι όλων (όπως για παράδειγμα η τάση ατμών και οι σταθερές του νόμου Henrys) γι' αυτό ορισμένες από τις διαθέσιμες τιμές έχουν εκτιμηθεί, χρησιμοποιώντας προγνωστικές μαθηματικές τεχνικές, οι οποίες προβλέπουν τις ιδιότητες των ενώσεων από τη γνώση της χημικής τους δομής. Αναφέρονται ως μοντέλα ποσοτικής σχέσης δομής-λειτουργίας (QSAR, quantitative structure-activity relationship) που όμως όπως είναι φυσικό, συνοδεύονται από πρόσθετη αβεβαιότητα σε σχέση με τις άμεσα μετρούμενες τιμές. Υπάρχουν μεγάλες διακυμάνσεις τόσο στην ποσότητα όσο και στην αξιοπιστία των δημοσιευμένων δεδομένων που αφορούν τις χημικές και φυσικές ιδιότητες των PFAs. Η κατανόηση όμως των φυσικών και χημικών ιδιοτήτων των PFAS είναι σημαντική για την πρόβλεψη της συμπεριφοράς τους (τύχη, μεταφορά) στο περιβάλλον. Ο οργανισμός **ITRC(2023)** έχει καταγεγραμμένες τις συνήθεις ιδιότητες των PFAs.

1.2.1 Φυσικές ιδιότητες (ITRC)

Φυσική κατάσταση/Εμφάνιση

Οι περισσότερες PFAS είναι στερεές, συχνά σε μορφή κρυσταλλική ή σκόνης, στη θερμοκρασία δωματίου. Ωστόσο, ενώσεις μικρότερης αλυσίδας (οι όξινες μορφές PFCA και PFSA, FTS και FTOH με ουρά 4 έως 6 άτομα άνθρακα) τείνουν να παίρνουν υγρή μορφή σε θερμοκρασία δωματίου.

Πυκνότητα. Η πυκνότητα επηρεάζει τη συμπεριφορά μιας μεμονωμένης ένωσης PFAS (ή μείγματος PFAS) που είναι σε υγρή μορφή (σε θερμοκρασία περιβάλλοντος). Εάν είναι μεγαλύτερη PFAS) που είναι σε υγρή μορφή (σε θερμοκρασία περιβάλλοντος). Εάν είναι μεγαλύτερη από αυτή του νερού, είναι πιθανή η μετακίνησή της προς τα κάτω μέσα στο νερό, στα υπόγεια ή επιφανειακά ύδατα, ως υγρό πυκνής μη υδατικής φάσης (DNAPL,

Dense Non-Aqueous Phase Liquid). Όμως, για να εκτιμηθεί σωστά η συμπεριφορά των υγρών PFAs, θα πρέπει να λαμβάνεται υπόψη και η τάση τους να συσσωρεύονται και να συσσωματώνονται στις διεπαφές αέρα-νερού.

Σημεία τήξης/βρασμού. Τα σημεία τήξης και βρασμού των PFAS σύμφωνα με τα διαθέσιμα δεδομένα, τείνουν να αυξάνονται καθώς αυξάνει το μήκος της φθοριωμένης αλυσίδας. Μπορεί να διαφέρουν μεταξύ των παραπομπών. Είναι διαθέσιμα για τις περισσότερες PFAS, αλλά λίγες είναι οι εμπειρικά προερχόμενες τιμές. Η ακρίβεια αυτών των αποτελεσμάτων είναι άγνωστη και απαιτείται περαιτέρω διερεύνηση.

Διαλυτότητα. Η διαλυτότητα επηρεάζεται από παράγοντες. Από τη μέθοδο που χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό της, τη μορφή της αναλυόμενης ουσίας (δηλαδή οξύ ή άλας), το pH, την αλατότητα και το εάν η τιμή είναι εμπειρική ή λαμβάνεται μέσω μοντέλων. Υπάρχει περιορισμένη διαθεσιμότητα πειραματικών δεδομένων και η πλειοψηφία των τιμών που αναφέρονται είναι ή προβλεπόμενες ή εξαγόμενες με υπολογισμούς. Επίσης, οι αναφερόμενες υδατο-διαλυτότητες μπορεί να αναφέρονται σε μικροδιασπορές μικκυλίων ή ημικυλίων και όχι στις χημικές ενώσεις.

Πίεση (τάση) ατμών (V_p). Οι ενώσεις με υψηλότερες τάσεις ατμών, επειδή βρίσκονται στην αέρια φάση ή απορροφώνται σε αερολύματα στην ατμόσφαιρα, έχουν μεγαλύτερη πιθανότητα μεταφοράς σε μεγάλη απόσταση. Οι ενώσεις με χαμηλότερες τάσεις ατμών, οι οποίες είναι πιο πιθανό να παραμένουν σε στερεή ή υγρή μορφή, μεταφέρονται μόνο μέσω του εδάφους ή των επιφανειακών/υπόγειων υδάτων. Εκτός εάν διαλυθούν σε αερομεταφερόμενα σταγονίδια νερού ή απορροφηθούν σε αιωρούμενα σωματίδια. Οι τιμές της τάσης ατμών διαφέρουν μεταξύ ενός οξέος και του ανιόντος του. Το ίδιο ισχύει και για τη μορφή του αλατός του. Αν και υπάρχουν πολλαπλά δεδομένα για τα PFCA, τους FASE και τις FTOH, υπάρχουν πολύ λίγα για τα PFSA, τα φθοροτελομερή οξέα και τις ενώσεις των υπερφθοροαλκυλαιθέρων ενώ, πολλές από τις τιμές εξαγάγονται ή υπολογίζονται.

Σταθερά νόμου του Henry (K_h). Η σταθερά του νόμου Henrys (K_h), καθώς και ο συντελεστής κατανομής αέρα-νερού (K_{aw}) αντίστροφα, υποδεικνύουν τις σχετικές συγκεντρώσεις μιας ένωσης μεταξύ ενός υδατικού διαλύματος και της αέριας φάσης σε ισορροπία (ή αντίστροφα την κατανομή στον αέρα-νερό) και παρέχουν μια ένδειξη της

τάσης μιας χημικής ουσίας να παραμένει διαλυμένη στο νερό έναντι της εξάτμισης της στην αέρια φάση. Η K_h δίνεται από τη σχέση: $K_h = (V_p)(M)/S$, όπου K_h είναι η σταθερά του νόμου Henrys, V_p είναι η τάση ατμών, M είναι μοριακό βάρος και S είναι η διαλυτότητα. Σταθερές του νόμου Henrys (πειραματικές και υπολογισμένες με λογισμικό) είναι διαθέσιμες κυρίως για τις FTOH, PFSA, PFCA, FTCA, FTSA, FASE και FASAA.

Κρίσιμη συγκέντρωση μικκυλίου. Οι PFAAs σχηματίζουν μικκύλια ή μικτά μικκύλια. Οι θεωρητικές συγκεντρώσεις κατωφλίου για συσσωμάτωση, αναφέρονται ως κρίσιμες συγκεντρώσεις μικκυλίου (CMCs). Ορισμένες συγκεντρώσεις CMC είναι πάνω από τις γνωστές αντίστοιχες διαλυτότητες της ένωσης. Όμως στο περιβάλλον σχηματίζονται συσσωματώματα (όπως των PFAA) σε συγκεντρώσεις πολύ χαμηλότερες από την CMC για παράδειγμα στα υπόγεια ύδατα και επομένως ο σχηματισμός των μικκυλίων αποτελεί περίπλοκη διαδικασία. Η ερμηνεία περιλαμβάνει αλληλεπιδράσεις με σωματίδια και/ή συν-μολυσματικές ουσίες, το σχηματισμό ημι-μικκυλίων ή τις μεταβλητές συγκεντρώσεις στο έδαφος. Μπορεί να συμβαίνουν αλληλεπιδράσεις λόγω της προσρόφησης σε διεπαφές όπως η διεπαφή αέρα-νερού ή της παρουσία διαλυτών. Η ιδιότητα αυτή του σχηματισμού μικκυλίων επηρεάζει τη μεταφορά και την τύχη τους στο περιβάλλον (π.χ. των PFAA).

Συμπεριφορά σε διεπαφές υγρού-υγρού. Παρατηρείται συσσωμάτωση των PFAS στην επιφάνεια και στις διεπιφάνειες υγρού-υγρού χωρίς όμως να έχει διευκρινιστεί η πραγματική δομή των μοριακών συγκροτημάτων. Διαπιστώθηκε ότι είναι πιθανό να παίζει ρόλο σ' αυτή το μήκος της φθοριωμένης αλυσίδας (ουράς). Χαρακτηριστικό παράδειγμα τα PFAAs. Ο βαθμός συγγένειας που παρουσιάζουν για τις διεπαφές σχετίζεται με την αλλαγή στην επιφανειακή τάση που συμβαίνει μεταξύ των ρευστών όταν εισάγονται στο σύστημα. Και άλλοι παράγοντες όμως επηρεάζουν την επιφανειακή τάση στις διεπιφάνειες (όπως η ιοντική ισχύς και το pH του διαλύματος). Συγκεντρώνονται τα PFAAs έως και οκτώ φορές περισσότερο στη διεπιφάνεια αέρα-νερού. Μέτρο της συγγένειας για τη διεπιφανειακή στιβάδα υγρού-υγρού, αποτελεί ο συντελεστής προσρόφησης, K_i . Οι ισχυρές επιφανειοδραστικές ιδιότητες και η τάση προς συγκέντρωση σε μεμβράνες βρίσκουν εφαρμογή στα βιομηχανικά προϊόντα.

Συντελεστής κατανομής οκτανόλης/νερού (K_{ow}). Η K_{ow} ορίζεται ως «ο λόγος της συγκέντρωσης μιας χημικής ουσίας στη φάση της οκτανόλης προς τη συγκέντρωσή της

στην υδατική φάση σε ένα σύστημα δύο φάσεων». Δείχνει την τάση της ένωσης να συσχετίζεται με υδρόφοβες ή υδρόφιλες ουσίες. Η άμεση μέτρηση των K_{ow} των PFAs είναι δύσκολη επειδή τείνουν να συσσωματώνονται στη διεπαφή μεταξύ οκτανόλης και νερού. Εκτιμώνται εναλλακτικά, χρησιμοποιώντας εργαλεία που προβλέπουν φυσικές και χημικές ιδιότητες. Οι τιμές K_{ow} υποκαθιστούν συχνά άλλες ιδιότητες.

Συντελεστής κατανομής οργανικού άνθρακα/νερού (K_{oc}). Ο K_{oc} είναι μέτρηση που εκφράζει τη δυνατότητα μιας διαλυμένης ένωσης PFAs να συσχετίζεται με (ή να απορροφάται σε) οργανική ύλη που υπάρχει στο έδαφος. Τα PFAs βραχείας και μακράς αλυσίδας παρουσιάζουν και τα δύο μεγάλη κινητικότητα στο νερό, όμως αυτά της μακράς αλυσίδας είναι πιο πιθανό να δώσουν ίζημα σε σχέση με αυτά της βραχείας. Και εδώ όμως οι απλές σχέσεις που βασίζονται στην υδρόφοβη αλληλεπίδραση είναι αναξιόπιστες για την πρόβλεψη της κατανομής των PFAs, διότι υπάρχει η επίδραση του pH, της ιοντικής σύνθεσης και άλλων ιδιοτήτων του εδάφους στη ρόφηση.

Συμπεριφορά στους οργανισμούς. Οι PFAs συσσωρεύονται στους οργανισμούς. Η έκταση της βιοσυσσώρευσης των PFAs εξαρτάται από το ρυθμό της πρόσληψης με τα τρόφιμα και το νερό, την αποβολή, τη διάλυση και το βιομετασχηματισμό. Η συγκέντρωσή τους μεταξύ των ιστών διαφέρει, ανάλογα με τους παράγοντες μεταφοράς. Η επιφανειοδραστικότητα είναι αυτή που καθορίζει και τους τύπους αλληλεπιδράσεων που συμβαίνουν και στους ζώντες οργανισμούς. Οι μη ιοντικές υδρόφοβες χημικές ουσίες παρατηρούνται σε λιπίδια εντός των διαμερισμάτων του σώματος. Τα PFAs είναι αμφίφιλα, επομένως είναι πιθανό μέσα στους οργανισμούς να αλληλεπιδρούν με άλλα οργανικά μόρια τόσο με πολικές όσο και με μη πολικές περιοχές. Συσσωρεύονται κυρίως στο πλάσμα του αίματος, στο ήπαρ και στα νεφρά. Η διαφορά αυτή στις συγκεντρώσεις των PFAs στις διάφορες περιοχές του σώματος, οδήγησε στο συμπέρασμα ότι είναι πρωτεϊνοφιλικές χημικές ουσίες σε αντίθεση με άλλους ουδέτερους υδρόφοβους (λιπόφιλους) περιβαλλοντικούς ρύπους. Οι πρωτεΐνες έχουν θύλακες δέσμευσης με ποικίλα φορτία μέγεθος, σχήμα. Τα PFAs ως αμφίφιλα αλληλεπιδρούν και δεσμεύονται εκλεκτικά με συγκεκριμένους τύπους πρωτεΐνης.

1.2.2 Χημικές ιδιότητες (ITRC)

Οι ιδιότητες των PFAS οφείλονται κυρίως στις μοναδικές ιδιότητες του δεσμού άνθρακα-φθορίου. Ορισμένες από τις βασικές ιδιότητες αυτού του δεσμού και τα χαρακτηριστικά που προσδίδουν στις PFAS παρέχονται στον **Πίνακα 1**.

Πίνακας 1. Χαρακτηριστικά φθορίου

ΦΘΟΡΙΟ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ	ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ	ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑ	ΙΔΙΟΤΗΤΑ PFAS
Υψηλή ηλεκτραρνητικότητα	Τάση έλξης κοινών ηλεκτρονίων σε έναν δεσμό	Ισχυρός δεσμός C-F Πολικός δεσμός με μερικό αρνητικό φορτίο προς το F	Θερμική σταθερότητα Χημική σταθερότητα (χαμηλή αντιδραστικότητα) Ισχυρή οξύτητα (χαμηλή pKa) ¹
Χαμηλή πολικότητα	Η πυκνότητα του νέφους ηλεκτρονίων δεν επηρεάζεται εύκολα από τα ηλεκτρικά πεδία άλλων μορίων	Αδύναμες διαμοριακές αλληλεπιδράσεις Χαμηλή επιφανειακή ενέργεια	Υδροφοβικές και λιπόφοβες επιφανειοδραστικές ιδιότητες ² Χημική σταθερότητα (χαμηλή αντιδραστικότητα)
Μικρό μέγεθος ³	Η ατομική ακτίνα του ομοιοπολικού δεσμού φθορίου είναι 0,72 Å	Προστατεύει τον άνθρακα	Χημική σταθερότητα (χαμηλή αντιδραστικότητα)
¹ Όταν συνδυάζεται με μια όξινη λειτουργική ομάδα όπως ένα καρβοξυλικό ή σουλφονικό οξύ ² Όταν συνδυάζεται με μια λειτουργική ομάδα που είναι υδρόφιλη (για παράδειγμα, ένα καρβοξυλικό) ³ Το μικρότερο από τα άτομα αλογόνου Å =angstrom			

Ιδιότητες όπως η υψηλή ηλεκτραρνητικότητα και το μικρό μέγεθος του φθορίου οδηγούν σε έναν ισχυρό δεσμό C-F, τον ισχυρότερο ομοιοπολικό δεσμό στην οργανική χημεία. Η χαμηλή ικανότητα πόλωσης του φθορίου οδηγεί περαιτέρω σε ασθενείς διαμοριακές αλληλεπιδράσεις, όπως οι αλληλεπιδράσεις Van der Waals και οι δεσμοί υδρογόνου. Αυτές οι μοναδικές ιδιότητες του φθορίου δίνουν σε πολλές PFAS ταυτόχρονα υδρο- και λιπόφοβες (ανθεκτικές σε λεκέδες) καθώς και επιφανειοδραστικές ιδιότητες και τις καθιστούν θερμικά και χημικά σταθερές. Αυτά τα χαρακτηριστικά (για παράδειγμα, η επιφανειοδραστικότητα) δεν αφορούν όλες τις PFAS. Οι PFAS με τιμές pKa 4 ή μικρότερες υπάρχουν σε υδατικά διαλύματα (σε ουδέτερο pH, 7) σχεδόν εξ ολοκλήρου σε ιοντική μορφή. Οι μορφές αυτές των PFAS μπορεί να έχουν πολύ διαφορετικές φυσικές και χημικές ιδιότητες από τις ουδέτερες, γι' αυτό μελετώνται διαφορετικά και πρέπει να επιλέγονται οι κατάλληλες φυσικές και χημικές παραμέτροι όταν είναι να αξιολογηθεί η τύχη και η μεταφορά τους στο περιβάλλον.

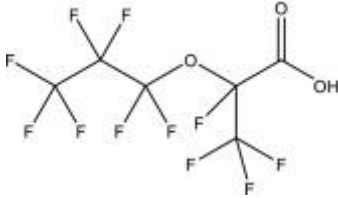
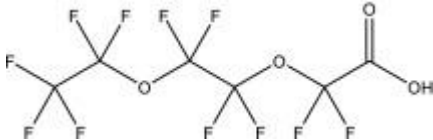
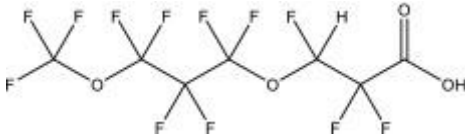
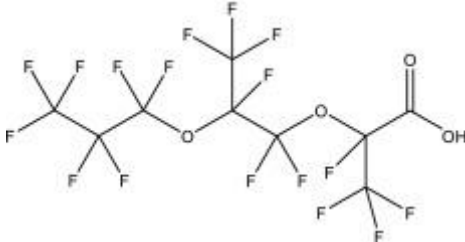
Θερμική σταθερότητα. Η θερμική σταθερότητα, επιτρέπει να προβλέψουμε πόσο καιρό θα παραμείνει η ένωση στο περιβάλλον. Τα PFAA, όπως το PFOA και το PFOS, εμφανίζουν εξαιρετική θερμική και χημική σταθερότητα και αντιστέκονται στην αποικοδόμηση και την οξείδωση. Η θερμική τους σταθερότητα αποδίδεται κυρίως στην αντοχή του δεσμού C-F στην ουρά (φθοροαλκύλια) αλλά και στην ειδική (χαρακτηριστική) ομάδα που συνδέεται με αυτή. Γενικά τα PFCA και τα PFSA από τα PFAAs είναι τα πιο σταθερά τασιενεργά. Τα άλατα των PFSA είναι πιο σταθερά θερμικά από τα αντίστοιχα άλατα των PFCA. Για να καταστραφούν PFAs στο έδαφος, μπορεί να απαιτηθούν θερμοκρασίες και πάνω από 1.000° C.

Χημική σταθερότητα. Και η χημική σταθερότητα ενός μορίου βοηθά στην πρόβλεψη της εμμονής του στο περιβάλλον. Τα PFCA και τα PFSA είναι ανθεκτικά στο περιβάλλον. Τα PFCA είναι ανθεκτικά στην οξείδωση σε περιβαλλοντικές συνθήκες και μόνο με ακραίες συνθήκες πίεσης μπορεί να επέλθει μετασχηματισμός τους. Οι πρόδρομες όμως ουσίες που διαφέρουν στις φυσικοχημικές ιδιότητες τους μπορούν να οξειδώνονται. Η χημική σταθερότητα είναι απόρροια της ισχύος του δεσμού C-F στο υπερφθοριωμένο τμήμα. Ο άνθρακας θωρακίζεται από το φθόριο και τα επαγωγικά αποτελέσματα (που προκαλούνται από την ηλεκτραρνητικότητα του φθορίου). Τα πυρηνόφιλα αντιδραστήρια δεν μπορούν να πλησιάσουν αρκετά τον άνθρακα. Το φθόριο δεν έχει «ευνοϊκά» τροχιακά για να δεχθεί ηλεκτρόνια. Επομένως το μόριο δεν είναι ευάλωτο στην αποικοδόμηση και διεργασίες όπως η υδρόλυση, η οξείδωση αλλά και αναγωγικές διεργασίες, καθίστανται αναποτελεσματικές. Σε αντίθεση με τη σταθερότητα των υπερφθοριωμένων ουρών, οι πολικές περιοχές των PFAS (λειτουργικές ομάδες), καθώς επίσης και οι πολυφθοριωμένες περιοχές, μπορεί να είναι ευάλωτες σε μια σειρά χημικών μετασχηματισμών. (ITRC,2023)

1.2.3 Ιδιότητες των PFAs με βάση βιβλιογραφικές αναφορές.

Οι επιπλέον πληροφορίες που αφορούν τις ιδιότητες των PFAs, σύμφωνα με δημοσιευμένα άρθρα από ομάδες επιστημόνων, βοηθούν στην κατανόηση της συμπεριφορά τους.

Οι PFAs λόγω της χαμηλής ικανότητας πόλωσης του φθορίου που οδηγεί σε ασθενείς διαμοριακές αλληλεπιδράσεις και χαμηλή επιφανειακή ενέργεια, έχουν ισχυρές

Name	Structure & chemical name	MW (g/mol)	Meltin g point (°C)	Boiling point (°C)	Density (g/cm ³)	pKa	Vapor pressure (Torr @ 25 °C)
HFPO-DA	 <p> $C_6HF_{11}O_4$ CAS Reg Name: 2,3,3,3-tetrafluoro-2-(1,1,2,2,3,3,3-heptafluoropropoxy)propionic acid Other name: hexafluoropropylene oxide dimer acid </p>	330.05	30.9 (2) 27.8 (3)	187.5 (1) 129 (2)	1.648(1) 1.75 (3)	2.84 (2) -1.36 (1) -0.06 (4) <1 (4)	2.29 (306 Pa)(2) 0.282 (1) 0.26 (3) -0.77 (6)
EEA	 <p> $C_6HF_{11}O_4$ CAS Reg. Name: 2, 3, 3, 3- tetrafluoro- 2- [1, 1, 2, 3, 3, 3- hexafluoro- 2- (1,1,2,2,3,3,3)propanoic acid Other name: Difluoro[1,1,2,2,-tetrafluoro-2-(pentafluoro- ethoxy)] ethoxy acetic acid </p>	346.05	29.6 (3)	197 (3)	1.67 (1) 1.77 (3)	0.2 (1)	0.045 (1) 0.02 (3)
DONA	 <p> $C_7H_2F_{12}O_4$ CAS Reg. Name: 2,2,3,3-trifluoro-3-[1,1,2,2,3,3,3-hexafluoro-3- (trifluoromethoxy)propoxy]propanoic acid Other name: dodecafluoro-3H-4,8-dioxanonanoate </p>	378.07	48.5 (3)	228.4 (1) 205 (3)	1.738(1) 1.74 (3)	0.57 (1)	0.026 (1) 0.013 (3) 0.8-1.5 (5)
HFPO-TA	 <p> $C_9HF_{17}O_4$ CAS Reg. Name: 2, 3, 3, 3- tetrafluoro- 2- [1, 1, 2, 3, 3, 3- hexafluoro- 2- (1, 1, 2, 2, 3, 3, 3- heptafluoropropoxy) propoxy] propanoic acid Other name: hexafluoropropylene oxide trimer acid </p>	496.07	79 (3)	263.2 (1) 232 (3)	1.79 (1,3)	-1.26 (1)	0.003 (1) 0.002 (3)

Πίνακας 2. Δομές και φυσικοχημικές ιδιότητες των HFPO-DA, DONA, EEA και HFPO-TA

υδρόφοβες και **λιπόφοβες** ιδιότητες. Η προσθήκη πολύ υδρόφιλων πολικών ομάδων (π.χ. οξέα, αλκοόλες ή αλυσίδες PEG) σε υπερφθοροαλκυλικές αλυσίδες προσδίδει ιδιαίτερες ιδιότητες. Τέτοια χαρακτηριστική ομάδα είναι η ομάδα των υπερφθοροπολυαιθέρων γνωστών και ως αιθέρων-PFAS. Λόγω της ευκαμψίας του δεσμού C–O οι υπερφθοροπολυαιθέρες εμφανίζουν ευνοϊκές ιξωδοστατικές ιδιότητες πέρα από τις άλλες ιδιότητες των PFAS. Αυτή η ευελιξία κατά μήκος της αλυσίδας εμποδίζει την κρυστάλλωση και τους προσδίδει την ικανότητα να παραμένουν υγροί σε μεγάλο εύρος θερμοκρασιών. Οι ιξωδοστατικές αυτές ιδιότητες με τη μη αναφλεξιμότητα (Effrosyni Zafeiraki et al., 2013) των αιθέρων-PFAS τους καθιστούν ιδανικούς για χρήση ως λιπαντικά σε σκληρές συνθήκες όπως σε αεροδιαστημικές εφαρμογές. Οι χημικές ονομασίες, οι δομές και οι φυσικοχημικές ιδιότητες των αιθέρων, HFPO-DA, DONA, EEA και HFPO-TA συνοψίζονται στον **Πίνακα 2**. Το HFPO-DA και το άλας του με αμμώνιο (HFPO-DA-NH₄) αναφέρονται συνήθως ως "χημικά GenX" και σχετίζονται με διαδικασίες παραγωγής εμπορικών προϊόντων. Υπάρχουν τα άλατα με αμμώνιο και των EEA (EEA-NH₄) και του DONA (ADONA). Στην πραγματικότητα, μόνο το HFPO-DA έχει μια σχεδόν πλήρη λίστα φυσικοχημικών ιδιοτήτων (CompTox Chemicals Dashboard, 2020), ενώ τα περιορισμένα δεδομένα για τα υπόλοιπα, οφείλονται σε έλλειψη μελετών ή σε άλλες πειραματικές προκλήσεις. (Penelope A. Rice et al., 2021, · Emiliano Panieri et al., 2022) Οι υδρόφιλες/υδρόφοβες ιδιότητες των PFAs (ως σημαντικές δομικές ιδιότητες), επηρεάζουν την πορεία τους κατά την επεξεργασία του πόσιμου νερού. Τα διακλαδισμένα ισομερή μάλιστα και τα υποκατάστατα των PFAs, πιθανόν να είναι και αυτά προβληματικά. Οι διαθέσιμες πληροφορίες γι' αυτά είναι λίγες. (Mahammad Feisal Rahman et al., 2013) Επιπλέον, λόγω ακριβώς της υδροφοβικότητας τους και της ικανότητας σχηματισμού φιλμ, χρησιμοποιούνται στα καλλυντικά, όπου πιστεύεται ότι αυξάνουν τη διάρκεια του προϊόντος, την ανθεκτικότητα τους καθώς και την ικανότητα

Έχει αναφερθεί ότι οι PFAs είναι ουσίες **πολύ ανθεκτικές** λόγω της παρουσίας του ατόμου φθορίου, γι' αυτό διαφέρουν από τους ανάλογους υδρογονάνθρακες. Συνοπτικά η εξαιρετική ανθεκτικότητα στην αποικοδόμηση, των υπερφθορο-αλκυλικών τμημάτων πέρα από την ισχύ του δεσμού C–F και τους άλλους παράγοντες που αναφέρθηκαν, οφείλεται και στους πολλαπλούς δεσμούς C–F ("υπερ-φθορίωση") στους γειτονικούς άνθρακες, που οδηγεί στην ελάττωση του μήκους (και κατά συνέπεια σε αυξημένη αντοχή) του δεσμού C–F (όσο πιο υποκατεστημένες είναι οι PFAS, τόσο περισσότερο

αδρανείς γίνονται), καθώς και στην «απόσυρση» ηλεκτρονίων που παρουσιάζουν τα φθόρια στα υπερφθορο-αλκυλικά τμήματα που ενισχύει επίσης τους δεσμούς στο σκελετό της ανθρακικής αλυσίδας. (Ian T. Cousins et al., 2020) Έτσι, οι PFAS γενικά μπορούν να αντέξουν τη θερμότητα, τα οξέα, τις βάσεις, τους αναγωγικούς παράγοντες, τα οξειδωτικά, καθώς και τις διεργασίες φωτολυτικής, μικροβιακής και μεταβολικής αποδόμησης. (Mahammad Feisal Rahman et al., 2013, · Minhee Kim et al., 2014) Η περιβαλλοντική ανθεκτικότητα για μια δεδομένη χημική ουσία, σε ένα δεδομένο περιβαλλοντικό μέσο, εκφράζεται από το χρόνο ημίσειας ζωής, που μπορεί μερικές φορές ο προσδιορισμός της να είναι πρόκληση, λόγω της δυσκολίας στη μέτρηση της. Αυτή η πρόκληση της μέτρησης δεν υπάρχει στην περίπτωση των PFAS, διότι οι επιστήμονες έχουν συναινέσει ότι η συντριπτική πλειονότητα των PFAS είναι ανθεκτικές στην πλήρη αποικοδόμηση υπό φυσικές συνθήκες. Από ό,τι είναι γνωστό, οι PFAS είναι οι περισσότερο περιβαλλοντικά ανθεκτικές ουσίες μεταξύ των οργανικών χημικών ουσιών, και έτσι έχουν κερδίσει το ονοματεπώνυμο των «για πάντα χημικά» στον δημοφιλή τύπο. Επομένως, σύμφωνα με τον ορισμό της ανθεκτικότητας του REACH, ο οποίος περιλαμβάνει και τα ανθεκτικά προϊόντα μετατροπής, η συντριπτική πλειοψηφία των PFAS είναι πολύ ανθεκτικές (vP). (Ian T. Cousins et al., 2020, · Yu Wang et al., 2019, · Zhanyun Wang et al., 2017) Χαρακτηρίζονται έμμονοι οργανικοί ρύποι (POPs). (Yu Wang et al., 2019). Το υπερφθοροοκτανοσουλφονικό οξύ (PFOS) και τα άλατά του περιλαμβάνονται στο Παράρτημα Β της Σύμβασης της Στοκχόλμης για τους έμμορους οργανικούς ρύπους (UNEP, 2009), ενώ το υπερφθοροοκτανοϊκό οξύ (PFOA), τα άλατά του και οι ενώσεις του, προστέθηκαν στο Παράρτημα Α το 2019 (Andreas Androulakis et al., 2022). Λόγω ακριβώς της υψηλής σταθερότητας τους οι PFAS, βρίσκουν εφαρμογή, σε διεργασίες σε υψηλές θερμοκρασίες ή/και διαβρωτικά περιβάλλοντα. Από την άλλη πλευρά η βιομηχανία παραγωγής των PFAS υποστηρίζει ότι οι PFAS δεν μπορούν να αντιμετωπιστούν ως μια ενιαία κατηγορία χημικών ενώσεων, λόγω της μεγάλης ποικιλομορφίας στις δομές, τις ιδιότητες και τη συμπεριφορά τους. Οι PFAS όμως είναι αποδεκτό, ότι αποτελούν ενιαίο σύνολο εξαιτίας του κοινού δομικού χαρακτηριστικού τους, που δεν είναι άλλο από την παρουσία των υπερφθορο-αλκυλικών τμημάτων σ' αυτές. Τα υπερφθορο-αλκυλικά τμήματά τους έχουν ως αποτέλεσμα την κοινή αντίστασή τους στην περιβαλλοντική και μεταβολική αποικοδόμηση και τις καθιστούν εξαιρετικά «προβληματικές» ουσίες.

Οι PFAs **επιδρούν στην ανθρώπινη υγεία**, και έχουν δυσμενείς επιπτώσεις, ανάλογα με τις συνθήκες έκθεσης του ανθρώπου. Συνεπάγονται κακή λειτουργία του ανοσοποιητικού, κακή λειτουργία του θυρεοειδούς, ηπατική νόσο, καρκίνο και άλλες ασθένειες. (Justin Kidd et al.,2022) Μάλιστα για την πρόβλεψη της πιθανότητας βιοσυσώρευσης και της τοξικότητας των PFAs στους ζωντανούς οργανισμούς, τον άνθρωπο και το περιβάλλον είναι χρήσιμη η γνώση της διαλυτότητας και του συντελεστή κατανομής οκτανόλης/αέρα (Minhee Kim et al.,2014) Όσον αφορά τον καρκίνο, διαπιστώθηκε ότι το υπερφθοροοκτανοϊκό οξύ (PFOA), προκαλεί όγκους σε βιοδοκιμές με ζώα και συσχετίζεται με αυξημένο κίνδυνο καρκίνου και σε ανθρώπινους πληθυσμούς. Ο αντικαταστάτης του το GenX επίσης προκαλεί όγκους σε βιοδοκιμές με ζώα. Η Υπηρεσία μάλιστα Προστασίας Περιβάλλοντος των ΗΠΑ (EPA) ταξινομήσε το PFOA καθώς και δύο άλλα PFAS, το υπερφθορο-οκτανοσουλφονικό (PFOS) και το GenX, ως πιθανά καρκινογόνου δράσης. Δεδομένα δείχνουν ότι πολλές PFAS εμφανίζουν ένα ή περισσότερα από τα βασικά χαρακτηριστικά των καρκινογόνων ουσιών. Ορισμένες PFAS μπορούν να προκαλέσουν επιγενετικές αλλοιώσεις και να επηρεάσουν τον κυτταρικό πολλαπλασιασμό. Επίσης, δεδομένα ερευνητών, υποδεικνύουν ότι το PFOA και πολλές PFAS μακράς αλυσίδας και βραχείας αλυσίδας, μπορούν να επιδράσουν τη λειτουργία των υποδοχέων. Οι παραπάνω ενώσεις μακράς αλυσίδας είναι ικανές για την πρόκληση οξειδωτικού στρες και την καταστολή της ανοσολογικής απόκρισης. (Hannah M Starnes et al.,2020) Θετική διαπίστωση αποτελεί για τους τακτικούς καταναλωτές δημοτικού νερού/νερού βρύσης ότι με τις μέχρι στιγμής διαθέσιμες τοξικολογικές πληροφορίες για τις PFAS, οι τρέχοντες κίνδυνοι για την υγεία από το πόσιμο νερό δεν φαίνεται να προκαλούν ανησυχία, με γνώμονα τα επίπεδα που θεωρούνται αποδεκτά από διάφορους ρυθμιστικούς φορείς. (Jose L.Domingo et al.,2019)

Οι PFAS παρουσιάζουν **προσρόφηση**. Οι μακράς αλυσίδας προσροφώνται σε εδάφη, σε σωματίδια που βρίσκονται στο διάλυμα και συσσωρεύονται αργά μεταξύ της διεπιφάνειας αέρα-νερού και εδάφους-νερού ενώ οι PFAS βραχείας αλυσίδας βρίσκονται διαλυμένες και έχουν υψηλή κινητικότητα σε υδάτινα σώματα, αυξάνοντας έτσι και την πιθανότητα ανθρώπινης έκθεσης. (Justin Kidd et al.,2022) Το ίδιο συμβαίνει και σε δοχεία όπου τα πολύ μικρής και μικρής αλυσίδας PFAS λόγω της απουσίας ρόφησής τους στις επιφάνειες των δοχείων, παραμένουν στο διάλυμα. (Mohamed Ateia et al.,2018) Η ρόφηση κατιονικών και αμφι-ιονικών PFAS στα εδάφη είναι δυννητικά ισχυρή. Η γνώση

αυτή (προσρόφησης και εκρόφησης) στα εδαφικά συστήματα καθορίζει τα κριτήρια ποιότητας του εδάφους, την ανάπτυξη τεχνολογιών αποκατάστασης και τη θέσπιση προτύπων για τα επίπεδα αποδεκτής μόλυνσης μετά την αποκατάσταση. Επιπλέον, η γνώση της συμπεριφορά αυτής (κινητική, θερμοδυναμική πλευρά) των κατιονικών και αμφι-ιονικών PFAS, ενδέχεται να ελέγχει περαιτέρω τη βιοδιαθεσιμότητά τους στα βακτήρια του εδάφους. Πολλές τοποθεσίες έχουν μολυνθεί από PFAS για χρόνια ή δεκαετίες. Οι «παλαιότερες» PFAS που διαχέονται στους μικροπόρους του εδάφους μπορεί να είναι λιγότερο διαθέσιμες για χημική και βιολογική αποικοδόμηση. Το μέγεθος του ανθεκτικού κλάσματος μπορεί να αυξηθεί με τη χρόνια παραμονή στο περιβάλλον, όπως έχει παρατηρηθεί σε «παραδοσιακούς» αρωματικούς ρύπους. (Feng Xiao,2017) Η προσρόφηση στο έδαφος ή στο ίζημα γίνεται μέσω δύο μηχανισμών: αλληλεπίδραση της υδρόφοβης ουράς με φθοριωμένο άνθρακα στο κλάσμα του οργανικού άνθρακα του εδάφους και σε μικρότερο βαθμό μέσω ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων της πολικής ομάδας της κεφαλής με το φορτισμένο κλάσμα αργίλου . Οι PFAS με μεγαλύτερη αλυσίδα προσροφώνται στα εδάφη πιο εύκολα και οι PFAS με σουλφονικές ομάδες απορροφώνται περισσότερο από τα καρβοξυλικά. Το PFOA βρίσκεται κυρίως στη διαλυμένη φάση, ενώ το PFOS έχει υψηλότερη ικανότητα προσρόφησης. (Katarzyna H. Kucharzyk et al.,2017)

Οι PFAS **μεταφέρονται** στο περιβάλλον και μάλιστα παρουσιάζουν και μεταφορά μεγάλης εμβέλειας. Τα γραμμικά και τα διακλαδισμένα ισομερή που αναφέρονται μαζί ως "Total PFAS", και που παρουσιάζουν διαφορετικές ιδιότητες, επηρεάζουν την κατανομή και τη μετανάστευση των PFAS στα υδάτινα περιβάλλοντα (Heather et al.,2021) Επιπλέον η μεταφορά των PFAS σε μεγάλη απόσταση επηρεάζεται έντονα από την τάση ατμών και την κατανομή μεταξύ αέρα και νερού. Οι PFAS τείνουν να μετακινούνται στην ατμόσφαιρα, επειδή σχηματίζουν ασθενείς διαμοριακές αλληλεπιδράσεις με την περιβάλλουσα φάση τους. Αυτό, διότι χαρακτηρίζονται από ασθενείς αλληλεπιδράσεις δυνάμεων van der Waals (vdW) με συνακόλουθες ιδιότητες. Εκτός και εάν λαμβάνουν χώρα ειδικές, ισχυρές αλληλεπιδράσεις μεταξύ μορίων, όπως αυτές μεταξύ του ιοντικού τμήματος των «ιοντικών» PFAS και του νερού. Ο συντελεστής κατανομής δεκαεξανίου/αέρα (KHxd/αέρας) θεωρείται ποσοτική μέτρηση των ιδιοτήτων αλληλεπίδρασης vdW των ουδέτερων διαλυμένων ουσιών. Η λογαριθμική τιμή του KHxd/αέρα χρησιμοποιείται για να περιγράψει την ενέργεια αλληλεπίδρασης

vdW σε πολυπαραμετρικές γραμμικές σχέσεις ελεύθερης ενέργειας (pp-LFERs) όπως οι γραμμικές ενεργειακές σχέσεις διαλυτοποίησης (LSERs), που χρησιμοποιούνται για την πρόβλεψη συντελεστών κατανομής για ουδέτερα οργανικά χημικά. Έτσι, ο προσδιορισμός του K_{Hxd}/αέρα είναι ένα σημαντικό βήμα προς την ακριβή πρόβλεψη των συντελεστών κατανομής των ουδέτερων PFAS σε διάφορα συστήματα διαχωρισμού φάσης. Μαζί με την τάση κορεσμένων ατμών και το συντελεστή κατανομής οκτανόλης/αέρα, ο K_{Hxd}/αέρα είναι επίσης ένας εξαιρετικός δείκτης πτητικότητας. Ειδικότερα, ο K_{Hxd}/αέρα είναι μια ιδανική παράμετρος για την αξιολόγηση της εξάτμισης μιας χημικής ουσίας από μη πολικές φάσεις όπως το πολυαιθυλένιο και το πολυπροπυλένιο. (Jort Hammer et al., 2022) Για το υπερφθορο-άλκυλο σουλφονικό οξύ, PFOS και γενικά τα υπερφθορο-άλκυλο σουλφονικά οξέα PFSA και τα υπερφθορο-άλκυλο καρβοξυλικά οξέα, PFCA δεν αναμένεται ατμοσφαιρική μεταφορά μεγάλης εμβέλειας (LRAT). Οι ουσίες αυτές είναι ιοντικές, έχουν τιμές pK_a <3, γεγονός που υποδηλώνει ότι υπό κανονικές περιβαλλοντικές συνθήκες με σχεδόν ουδέτερο pH, η ανιονική μορφή θα εμφανιστεί για το >99,99% των μορίων τους, δίνοντάς τους εξαιρετικά, χαμηλή πτητικότητα και συγχρόνως υψηλή υδατοδιαλυτότητα. Επιπλέον, λόγω του τρόπου χρήσης τους, οι περισσότερες εκπομπές αυτών των χημικών ουσιών επάγονται απευθείας στα υδάτινα σώματα. Επομένως, είναι απίθανο να εισέλθουν απευθείας στην ατμόσφαιρα και δύσκολα μπορούν να πραγματοποιήσουν ατμοσφαιρική μεταφορά μεγάλης εμβέλειας (LRAT). Οι πρόδρομες ενώσεις (π.χ. FTOH και FASA) είναι γενικά ουδέτερες και παραμένουν μη ιοντισμένες σε φυσιολογικές τιμές pH νερού. (Jonathan L. Barber et al., 2007. · Mahammad Feisal Rahman et al., 2013) Επίσης τα PFCA και τα PFSA έχουν χαμηλές τάσεις ατμών. Μειώνονται οι τάσεις ατμών όταν αυξάνει το μήκος της αλυσίδας των ατόμων άνθρακα. Επομένως παρουσιάζουν χαμηλή τάση για εξάτμιση και ως εκ τούτου, είναι απίθανο να απομακρυνθούν από το πόσιμο νερό. Οι FTOH, FASA και οι υπερφθορο-αλκανο-σουλφοναμιδο-αιθανόλες (FASE) είναι πολύ πιο πτητικές (υποδεικνύεται με σχετικά υψηλότερη τάση ατμών) από τα PFAA. Η υδατοδιαλυτότητα των PFAS αυξάνεται όσο το μήκος της αλυσίδας άνθρακα μειώνεται. (Mahammad Feisal Rahman et al., 2013)

Με τη **χρήση μοντέλων** υπολογίζονται οι φυσικές ιδιότητες των PFAS (αφού τα δεδομένα για τις βασικές φυσικοχημικές ιδιότητες τους είναι σπάνια). Τα βελτιωμένα μοντέλα

Πίνακας 3. Μοριακοί περιγραφείς και φυσική ιδιότητα των PFAS. (Minhee Kim et al., 2014)

Group	CAS	Acronym	Molecular formula	MM (g mol ⁻¹)	F_N	V_M (cm ³ mol ⁻¹)	TSA (Å ²)	T_m (K)
PFSAs	375-73-5	PFBS	C ₄ HF ₉ O ₃ S	300.1	9	162.3	282.1	310
	355-46-4	PFHxS	C ₆ HF ₁₃ O ₃ S	400.1	13	217.2	367.2	314
	1763-23-1	PFOS	C ₈ HF ₁₇ O ₃ S	500.1	17	272.1	454.0	363
PFCAs	375-22-4	PFBA	C ₄ HF ₇ O ₂	214.0	7	127.5	201.9	256
	2706-90-3	PFPA	C ₅ HF ₉ O ₂	264.1	9	154.9	244.9	413
	307-24-4	PFHxA	C ₆ HF ₁₁ O ₂	314.1	11	182.4	287.5	287
	375-85-9	PFHpA	C ₇ HF ₁₃ O ₂	364.1	13	209.8	331.9	303
	335-67-1	PFOA	C ₈ HF ₁₅ O ₂	414.1	15	237.3	372.8	329
	375-95-1	PFNA	C ₉ HF ₁₇ O ₂	464.1	17	264.7	416.6	334
	335-76-2	PFDA	C ₁₀ HF ₁₉ O ₂	514.1	19	292.2	459.2	352
	2058-94-8	PFUnA	C ₁₁ HF ₂₁ O ₂	564.1	21	315.1	501.6	372
	307-55-1	PFDaA	C ₁₂ HF ₂₃ O ₂	614.1	23	347.1	544.7	380
	376-06-7	PFTA	C ₁₄ HF ₂₇ O ₂	714.1	27	396.6	630.6	406
FASAs	754-91-6	FOSA	C ₈ H ₂ F ₁₇ NO ₂ S	499.1	17	278.3	461.4	428
	31506-32-8	MeFOSA	C ₉ H ₄ F ₁₇ NO ₂ S	513.2	17	299.9	492.6	
	4151-50-2	EtFOSA	C ₁₀ H ₆ F ₁₇ NO ₂ S	527.2	17	316.4	526.3	353
	1691-99-2	EtFOSE	C ₁₂ H ₁₀ F ₁₇ NO ₃ S	571.3	17	345.4	461.4	333
	24448-09-7	MeFOSE	C ₁₁ H ₈ F ₁₇ NO ₃ S	557.3	17	328.9	567.5	
FTOHs	25268-77-3	MeFOSEA	C ₁₄ H ₁₀ F ₁₇ NO ₄ S	611.3	17	379.5	632.5	
	2043-47-2	4:2 FTOH	C ₆ H ₅ F ₉ O	264.1	9	174.3	281.0	230
	647-42-7	6:2 FTOH	C ₈ H ₅ F ₁₃ O	364.1	13	229.2	366.8	240
	678-39-7	8:2 FTOH	C ₁₀ H ₅ F ₁₇ O	464.1	17	284.1	453.1	323
	865-86-1	10:2 FTOH	C ₁₂ H ₅ F ₂₁ O	564.1	21	339.0	538.3	368

ποσοτικής σχέσης δομής-λειτουργίας (QSPR), βασίζονται στη συσχέτιση μεταξύ των αναφερόμενων πειραματικών δεδομένων και των στοιχείων που περιγράφουν το μόριο : αριθμός φθορίου, μοριακός όγκος και συνολική επιφάνεια. Υπάρχει και ο δείκτης μοριακής συνδεσιμότητας και ο σχετικός χρόνος κατακράτησης. Από τους πιο συχνά όμως, χρησιμοποιούμενους, είναι ο αριθμός φθορίου, ο μοριακός όγκος και η συνολική επιφάνεια. Το μοντέλο με τον αριθμό φθορίου παρείχε καλά στατιστικά αποτελέσματα. Ωστόσο, δεν μπορεί να διακρίνει μεταξύ των PFAS με τον ίδιο αριθμό συνδεδεμένων φθορίων. Από τα υπόλοιπα δύο, τα μοντέλα που βασίζονται στο μοριακό όγκο είναι στατιστικά καλύτερα από αυτά που βασίζονται στη συνολική επιφάνεια. Παρατίθεται ο **πίνακας (3)** με τους μοριακούς περιγραφείς και μία φυσική ιδιότητα των PFAS. Οι ιδιότητες που μελετήθηκαν περιελάμβαναν τάση ατμών, υδατοδιαλυτότητα, συντελεστή

κατανομής οκτανόλης/νερού, συντελεστή κατανομής αέρα/νερού και συντελεστή κατανομής οκτανόλης/αέρα. (Minhee Kim et al.,2014)

Τα **PFOA** και **PFOS** είναι οι PFAs που έχουν μελετηθεί πιο πολύ (Emiliano Panieri et al.,2022), εξαιτίας κυρίως της χρήσης τους στους αφρούς πυρόσβεσης ,AFFF (Ting Ruan et al.,2017). Και οι δύο παρουσιάζουν μοναδικές αμφι-φιλικές ιδιότητες που συνέβαλαν στην προηγούμενη χρήση τους σε εφαρμογές επιφανειοδραστικών . Έχουν δηλαδή την ικανότητα να προσροφώνται στη διεπιφάνεια μεταξύ δύο μη αναμίξιμων ρευστών φάσεων. Παρουσιάζουν μεγάλη υδατοδιαλυτότητα, είναι μακράς αλυσίδας οξέα και υπάρχουν σε ισορροπία μεταξύ της ουδέτερης και της ανιονικής μορφής τους (**Πίνακας 4**). Η διαλυτότητά τους στο νερό επηρεάζεται σε μεγάλο βαθμό από τη μορφή τους, με την ανιονική μορφή τους να είναι σημαντικά πιο υδατοδιαλυτή από την ουδέτερη. Σε περιβαλλοντικές τιμές pH, τόσο το PFOA όσο και το PFOS υπάρχουν κυρίως ως ανιόντα (για το PFOA το pKa κυμαίνεται από 0 έως 3,8).

Πίνακας 4: Φυσικές και Χημικές ιδιότητες των PFOA και PFOS

Property	PFOS (Potassium Salt)	PFOA (Free Acid)
Chemical Abstracts Service Number	2795-39-3	335-67-1
Physical description (physical state at room temperature and atmospheric pressure)	White powder	White powder/waxy white solid
Molecular weight (g mol ⁻¹)	538	414
Water solubility at 25 °C (mg L ⁻¹)	550 to 570 (purified), 370 (fresh water), 25 (filtered sea water)	9.5 × 10 ³ (purified)
Melting point (°C)	>400	45 to 54
Boiling point (°C)	Not measurable	188 to 192
Vapor pressure at 20 °C (mm Hg)	2.48 × 10 ⁻⁶	0.017 ^a
Octanol-water partition coefficient (log K _{ow})	Not measurable	Not measurable
Organic-carbon partition coefficient (log K _{oc})	2.57 (estimated based on anion)	2.06
Henry's law constant (atm·m ³ mol ⁻¹)	3.05 × 10 ⁻⁹	Not measurable
Half-life	Atmospheric: 114 days Water: > 41 years (at 25° C)	Atmospheric: 90 days ^b Water: > 92 years (at 25° C)

Οι επιφανειοδραστικές ιδιότητες των PFOA και PFOS επηρεάζουν ανάλογα τις φυσικοχημικές τους ιδιότητες όπως τους συντελεστές κατανομής. (Katarzyna H. Kucharzyk et al., 2017) Γενικά, για τα υπερφθορο-άλκυλο καρβοξυλικά και τα υπερφθορο-άλκυλο σουλφονικά οξέα, PFCA και PFSA, που φέρουν φορτισμένη λειτουργική ομάδα μπορεί να αναφερθεί ότι έχουν ψηλές τιμές υδατοδιαλυτότητας, ενώ οι FTOH, FOSA και N-EtFOSE έχουν πολύ χαμηλότερες υδατοδιαλυτότητες αφού οι υδρόφιλες κεφαλές είναι αφόρτιστες. Ως τασιενεργά, τα PFAA είναι πιθανό να συσσωματωθούν στη διεπιφάνεια μεταξύ της οκτανόλης και του νερού, ενώ η καταγραφή των τιμών K_{OW} που αποτελούν ένδειξη της υδροφοβικότητας της ένωσης, είναι δύσκολο να προσδιοριστούν πειραματικά. Για αυτό λαμβάνονται μέσω μοντελοποίησης και κατά την ερμηνεία των τιμών K_{OW} , θα πρέπει να λαμβάνεται υπόψη η επιφανειοδραστική συμπεριφορά της ουσίας. Μελέτες ρόφησης των PFAS μακράς αλυσίδας σε ίζημα αποκάλυψαν ότι οι τιμές του $\log K_{OC}$ αυξήθηκαν με την αύξηση του μήκους της αλυσίδας των φθορανθράκων. (Mahammad Feisal Rahman et al., 2013)

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2^ο ΥΠΕΡΦΘΟΡΙΩΜΕΝΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ ΣΤΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ. ΠΗΓΕΣ –ΠΑΡΟΥΣΙΑ

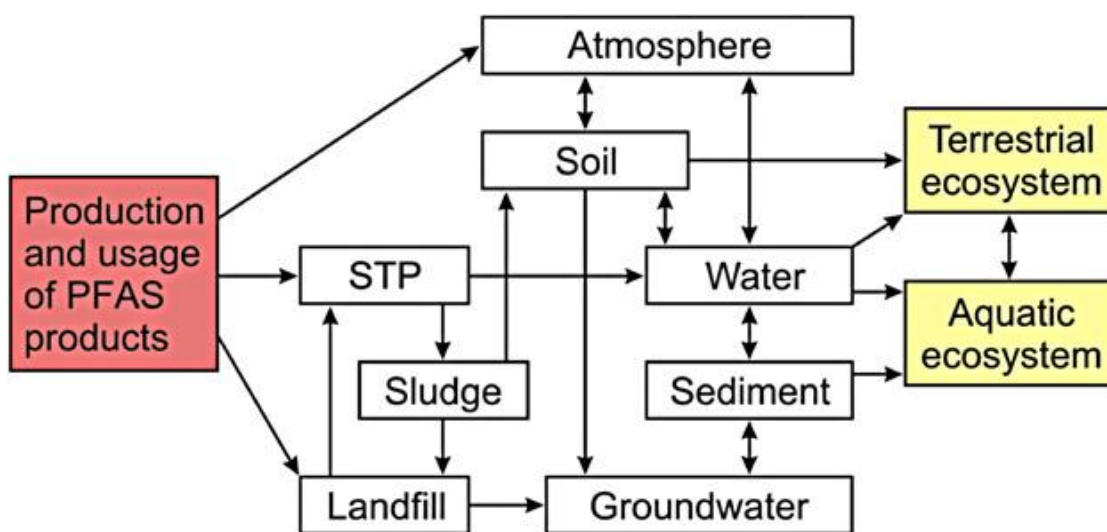
Οι πολυ- και υπερφθοροαλκυλικές ουσίες (PFAS) αριθμούν περισσότερες από 4000 συνθετικές ενώσεις με γραμμικές, διακλαδισμένες όπως έχει αναφερθεί αλυσίδες ή και κυκλική δομή. Ανακαλύφθηκαν τη δεκαετία του 1940 τυχαία κατά τη διάρκεια της σύνθεσης του πολυ(τετραφθοροαιθυλενίου) (PTFE) για οδοντική χρήση και χρησιμοποιούνται για περισσότερες από έξι δεκαετίες. Κατά τη διάρκεια της επανάστασης στη βιομηχανία τροφίμων, χρησιμοποιήθηκαν ως συστατικό ολισθηρών και αντικολλητικών επικαλύψεων για σκεύη κουζίνας (Teflon®) εξαιτίας των ιδιοτήτων τους και στο πρόγραμμα του Β' παγκόσμιου πολέμου «Manhattan». Χρησιμοποιούνται στην παραγωγή πυροσβεστικών μέσων όπως του υδατικού αφρού που σχηματίζει φιλμ (AFFF) για περιοχές όπως αεροδρόμια, διυλιστήρια και αποθήκες. Έχουν επίσης εφαρμογή στην κατασκευή συσκευασιών, υφασμάτων, καταναλωτικών αγαθών, φυτοφαρμάκων, υδραυλικών υγρών αεροσκαφών, ημιαγωγών και αντικολλητικών επιστρώσεων για την προστασία των χαλιών, των μαλακών επίπλων από λεκέδες και των υφασμάτων (π.χ. Gore-Tex®, Scotchgard™). (M.Zarebska et al.,2023)

2.1 Παρουσία στα περιβαλλοντικά μέσα

Οι PFAS εντοπίζονται στον ατμοσφαιρικό αέρα, σε αυξημένες συγκεντρώσεις στις αστικές περιοχές που βρίσκονται πλησιέστερα σε πηγές εκπομπών, όπως εγκαταστάσεις παραγωγής, WWTP, εγκαταστάσεις κατάσβεσης πυρκαγιών και χωματερές. (ITRC,2023) Στον αέρα εσωτερικού χώρου ανιχνεύονται PFAs και πολλές φορές η συγκέντρωσή τους σε σχέση με αυτή των εξωτερικών εμφανίζεται ψηλότερη, διότι οικιακά προϊόντα μπορούν επίσης να απελευθερώσουν PFAS. Συσσωρεύονται στη σκόνη, αυξάνοντας έτσι την ανθρώπινη έκθεση στις PFAS. (M.Zarebska et al.,2023) Μέσω φαινομένων κατακρήμνισης οι PFAS εντοπίζονται σε ύδατα της επιφάνειας και του υπεδάφους, στο χιόνι, στο θαλάσσιο πάγο και σε συγκεντρώσεις που ποικίλουν. Τα όμβρια ύδατα συνεισφέρουν σημαντικά στην αύξηση των PFAS στα επιφανειακά ύδατα. Οι συγκεντρώσεις επηρεάζονται από την προσρόφηση των PFAS σε αιωρούμενα στερεά καθώς και σε αιωρούμενα μικροπλαστικά. Ανιχνεύονται εκτός από το PFOS και το PFOA και πολλές άλλες PFAS. Στο πόσιμο νερό ανιχνεύονται (συνήθως τα PFAA) μέσω συστημάτων ύδρευσης. Στις υπόγειες πηγές τροφοδοσίας νερού παρουσιάζεται

μεγαλύτερη συχνότητα ανίχνευσης των PFAS από ότι στις πηγές των επιφανειακών υδάτων. Το εύρος των συγκεντρώσεων των PFAS σχετίζεται με την τοποθεσία από την οποία απελευθερώνονται. Οι συγκεντρώσεις των PFAS του γλυκού νερού, της θάλασσας και των όμβριων υδάτων συνήθως εξαρτώνται από την εγγύτητα στο σημείο απελευθέρωσης και τις συγκεντρώσεις που απελευθερώνονται από την πηγή.

Τέλος, οι PFAS απαντώνται στο έδαφος και τα ιζήματα, λόγω ατμοσφαιρικής εναπόθεσης, λόγω πηγών έκθεσης όπως για παράδειγμα, τα στραγγίσματα χωματερής και άμεσων εκλύσεων. Η κατανομή των PFAS στο έδαφος εξαρτάται από ειδικούς παράγοντες της τοποθεσίας όπως ο ολικός οργανικός άνθρακας (TOC), τα φορτία των επιφανειακών σωματιδίων και οι διεπαφές των φάσεων. Επηρεάζουν και οι ιδιότητες των ίδιων των PFAS, όπως για παράδειγμα έχουν σημασία το μήκος της αλκυλικής αλυσίδας και η ιοντική χαρακτηριστική τους ομάδα. Οι PFAS μακράς αλυσίδας, που προσδιορίζονται κυρίως σε επιφανειακά εδάφη και ιζήματα, είναι τα PFOS, PFOA καθώς και άλλα PFCA. (ITRC,2023)



Εικόνα7. Οδοί υπερ- και πολύ-φθοροαλκυλο ουσιών (PFAS) στο περιβάλλον και η τύχη τους.
STP = μονάδα επεξεργασίας λυμάτων. Lutz Ahrens,(2011)

Τελικοί αποδέκτες των PFAS λόγω της ψηλής αντοχής και της υδατοδιαλυτότητας που παρουσιάζουν πολλές από αυτές, είναι οι ωκεανοί, τα υπόγεια ύδατα και τα επιφανειακά ύδατα. Οι συγκεντρώσεις των PFAS στα διάφορα υδάτινα περιβάλλοντα κυμαίνονται από αρκετά pg/L έως εκατοντάδες mg/L. Οι υδρόφιλες PFAS βραχείας αλυσίδας ($C < 8$) βρίσκονται συνήθως σε επιφανειακά ύδατα, ενώ οι υδρόφοβες μακρίας αλυσίδας PFAS ($C > 8$) τείνουν να βιοσυσσωρεύονται στους ιστούς ψαριών και σε ιζήματα. (M.Zarebska et

al.,2023) Οδοί μεταφοράς και η τύχη των ενώσεων αυτών στο περιβάλλον προτείνονται στην **εικόνα 7**.

2.2 Παρουσία σε ζώντες οργανισμούς και ανθρώπινη έκθεση

Οι PFAS (από το νερό, το έδαφος, ή τον αέρα) μπορούν να προσληφθούν και να συγκεντρωθούν στην τοπική χλωρίδα και πανίδα. Σε ανώτερα τροφικά είδη (επίπεδα) παρατηρούνται μεγαλύτερες συγκεντρώσεις των PFAS, πράγμα που συνηγορεί ότι υφίστανται βιομεγέθυνση στην τροφική αλυσίδα. Οι PFAs γενικά έχουν την τάση της βιοσυσσωρεύσης. Ανιχνεύονται κυρίως τα PFAA, (ιδιαίτερα το PFOS), ενώ οι συγκεντρώσεις τους επηρεάζονται και από την πρόσληψη και την αποβολή των πρόδρομων ουσιών τους και των ποσοστών βιομετατροπής τους. Οι συγκεντρώσεις των PFAA που προσδιορίζονται στους ζώντες οργανισμούς σε μια τοποθεσία δεν έχει σχέση με τις συγκεντρώσεις στα περιβαλλοντικά μέσα της περιοχής. Ενώ έχουν μελετηθεί πολύ καλά οι «παραδοσιακές» PFAS στην άγρια ζωή, δεν υπάρχουν πολλά δεδομένα σχετικά με τις συγκεντρώσεις των «αναδυόμενων» PFAS. Μελέτες όμως, ανέφεραν την παρουσία συγκεντρώσεων και των αναδυόμενων PFAS. Για παράδειγμα, σημειώθηκαν χαμηλές συγκεντρώσεις του DONA (υποκατάστατο του PFOA) σε χόρτα και ελάφια στη Γερμανία, σε ακρίδες σε μία τοποθεσία στην Κίνα. Η ένωση, 6:2 Cl-PFESA που ανιχνεύεται συχνά, βρέθηκε σε αρκτικά θηλαστικά, ψάρια, αμφίβια και αιχμάλωτες τίγρεις. Το διμερές οξύ του εξαφθοροπροπυλενοξειδίου HFPO-DA (υποκατάστατο του PFOA), έχει ανιχνευθεί σε φυτά και ψάρια. Το τριμερές οξύ του εξαφθοροπροπυλενοξειδίου (HFPO-TA) έχει ανιχνευθεί σε ψάρια και αμφίβια. (R. A. Brase et al.,2021) Οι PFAs απαντώνται και στον ανθρώπινο οργανισμό με ενδεχομένως σοβαρές συνέπειες. (M.Zarebska et al.,2023) Τα μετρήσιμα επίπεδα των PFAS στον άνθρωπο μπορούν να συνδεθούν τόσο με επαγγελματική όσο και με μη επαγγελματική έκθεση. Κυρίως οι εργάτες στην παραγωγή φθοριοχημικών εκτίθενται στις PFAs, οι πυροσβέστες, οι τεχνικοί των σκι (κερί) και οι επιμεταλλωτές (σιδηρουργοί). Η μη επαγγελματική έκθεση συνδέεται με το μολυσμένο πόσιμο νερό και τα τρόφιμα που τις περιέχουν ως κύριες οδούς έκθεσης, καθώς και την εισπνοή μολυσμένης σκόνης. Οι PFAs μεγαλύτερης αλυσίδας παρατηρείται ότι έχουν μεγαλύτερη διάρκεια ημιζωής στον άνθρωπο. Αυτό συνδέεται με το μηχανισμό αποβολής από τα νεφρά. Οι PFAs βραχύτερης αλυσίδας έχουν χαμηλότερη συγγένεια δέσμευσης προς τις πρωτεΐνες και απομακρύνονται ευκολότερα από τον οργανισμό. Ο χρόνος ημιζωής των PFAS τείνει να

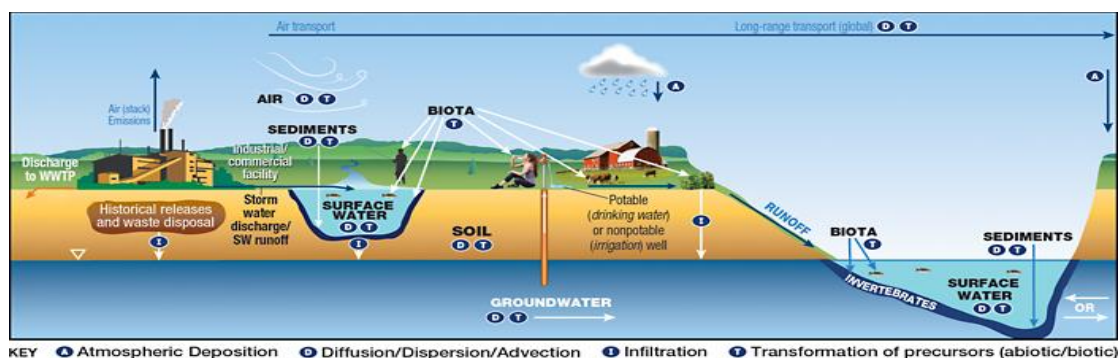
είναι μικρότερος στις γυναίκες σε σύγκριση με τους άνδρες. Έχουν επίσης παρατηρηθεί διαφορές στους χρόνους ημίσειας ζωής μεταξύ των PFCA και των PFSA. Τα PFSA έχουν μεγαλύτερο χρόνο ημιζωής σε σύγκριση με τα PFCA του ίδιου μήκους αλυσίδας υπερφθοριωμένων ανθράκων (μαζί με τη χαρακτηριστική ομάδα), δείχνοντας ότι η διαφορά στις χαρακτηριστικές τους ομάδες επηρεάζει την απομάκρυνση (π.χ. PFOS και PFOA). Οι μελέτες του χρόνου ημιζωής διεξάγονται με μέτρηση των αλλαγών στις συγκεντρώσεις των PFAs στο αίμα με το χρόνο. (R. A. Brase et al.,2021)

2.3 Πηγές των PFAS

Οι πηγές των PFAs διακρίνονται σε άμεσες και έμμεσες, ενώ υπάρχουν και οι πηγές των αναδύομενων PFAs. Παρουσιάζουν μεταφορά μεγάλης εμβέλειας, δηλαδή μεταφέρονται εύκολα σε διαφορετικές περιοχές από τον τόπο εκπομπής τους, μακρινές πολλές φορές.

Άμεσες πηγές των PFAS

Οι «παραδοσιακές» PFAs στο περιβάλλον προκύπτουν τόσο από άμεσες όσο και από έμμεσες πηγές. Οι άμεσες εκπομπές, αφορούν την απελευθέρωση συγκεκριμένων PFAS (και τυχόν υποπροϊόντων αυτών ή ακαθαρσιών) κατά τη διαδικασία παρασκευής, χρήσης ή απόρριψής τους. (Buck et al.,2011) Οι πηγές αυτές πιστεύεται ότι ευθύνονται για τη συντριπτική πλειοψηφία της μόλυνσης του περιβάλλοντος από PFAS. (Prevedouros, K.,2006)

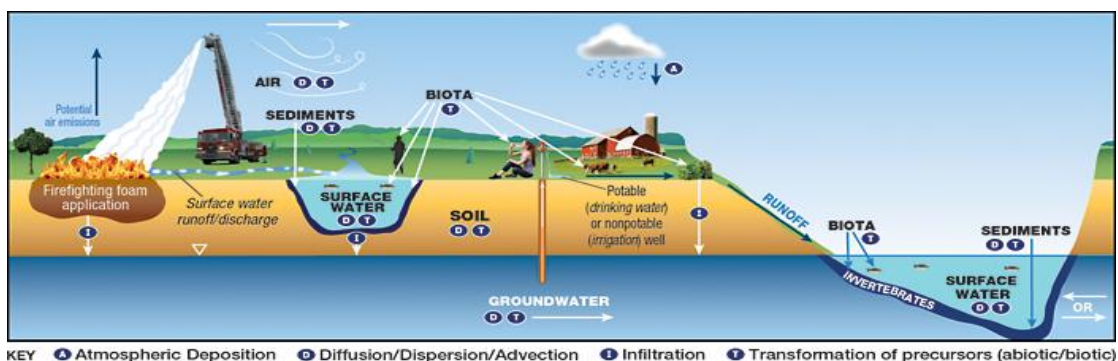


Εικόνα 8. Απεικόνιση τοποθεσίας και οδοί μεταφοράς PFAs σε βιομηχανικές περιοχές. ITRC(2023) (TRC)

Αρχικά ως τέτοιες πηγές μπορούν να αναφερθούν, οι μονάδες παραγωγής φθοριοχημικών (FPPs), απελευθερώνοντας ποσότητες «παλαιών» PFAS με «μακριά» αλυσίδα στα επιφανειακά νερά και στον αέρα (εικόνα 8). Στις αναπτυγμένες χώρες όπου παρατήρηθηκαν οι εκπομπές αυτές, μετά από σχετικές αποφάσεις για τη σταδιακή

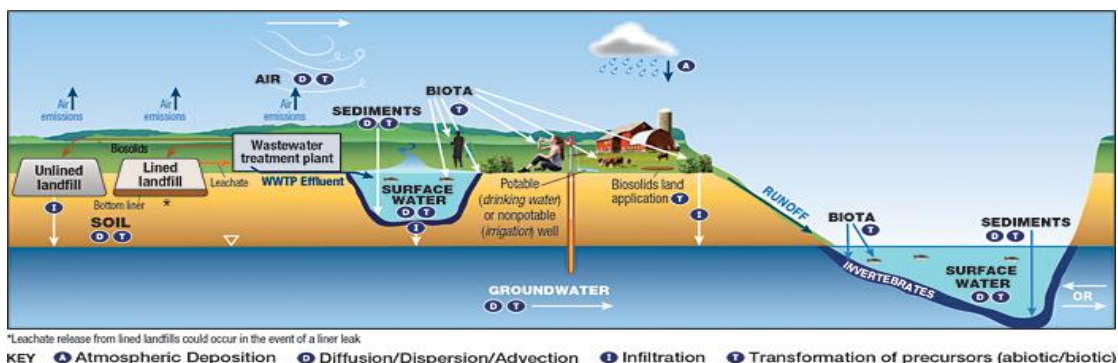
κατάργηση ορισμένων απ' αυτών, επακολούθησε μείωση των εκπομπών. Αυτό δεν συνέβη σε όλες τις χώρες, επομένως σε κάποιες, οι FPP εξακολουθούν να αποτελούν σημαντική πηγή «παλαιών» PFAS στο περιβάλλον.

Άλλες σημαντικές πηγές άμεσων εκπομπών είναι οι εγκαταστάσεις που χρησιμοποιούν AFFF, όπως στρατιωτικές βάσεις, αεροδρόμια και εγκαταστάσεις εκπαίδευσης πυροσβεστών. (Prevedouros, K.,2006) Οι PFAS «παλαιού» τύπου οδηγούνται στα επιφανειακά ύδατα, στο έδαφος, στα φυτά και στα υπόγεια ύδατα καθώς απορρέουν από τις τοποθεσίες στις οποίες χρησιμοποιούνται (εικόνα 9).



Εικόνα 9. Απεικόνιση τοποθεσίας και οδοί μεταφοράς PFAs σε χώρους εκπαίδευσης για τις πυρκαγιές. ITRC(2023) (TRC)

Ακολουθούν ως άμεσες πηγές, οι εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων (WWTP), ιδιαίτερα αυτές που επεξεργάζονται βιομηχανικά απόβλητα. Επειδή οι WWTP δεν διαθέτουν τα απαραίτητα, για την απομάκρυνση ή την ανάκτηση των PFAS κατά τη διαδικασία επεξεργασίας, συχνά ανιχνεύονται στο νερό εκροής των WWTP σε υψηλές συγκεντρώσεις (εικόνα 10).



Εικόνα 10. Απεικόνιση τοποθεσίας και οδοί μεταφοράς των PFAs σε χωματερές και εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων, WWTPs . ITRC(2023) (TRC)

Επιπλέον, μπορούν PFAS να βρεθούν και στην ατμόσφαιρα διότι ημιπτητικές πρόδρομες ουσίες και ορισμένα PFAA απελευθερώνονται σ' αυτή κατά τη διάρκεια της επεξεργασίας, αφού οι δεξαμενές διαύγασης και αερισμού σε πολλές WWTP δεν καλύπτονται. Η προσπάθεια να απομακρυνθούν οι PFAS σ' αυτή τη διαδικασία πραγματοποιείται κυρίως μέσω προσρόφησης σε αιωρούμενα στερεά που ακολουθείται από καθίζηση και σχηματισμό ιλύος από τα λύματα. Ωστόσο, η λάσπη αυτή πολλές φορές καταλήγει στο να χρησιμοποιηθεί στη βελτίωση του εδάφους και έχει ως αποτέλεσμα τη μόλυνση του εδάφους και των γεωργικών καλλιεργειών. Η λυματο-λάσπη, οι AFFF, τα κλωστοϋφαντουργικά προϊόντα και άλλα προϊόντα που περιέχουν PFAS, οδηγούνται τακτικά σε εγκαταστάσεις αποτέφρωσης. Οι PFAS που απελευθερώνονται στην ατμόσφαιρα δεν είναι σαφές αν απελευθερώνονται στην αρχική τους κατάσταση κατά την αποτέφρωση. Ωστόσο, έχει αναφερθεί η απελευθέρωση προϊόντων PFAS χαμηλότερης μοριακής μάζας. Το εάν η απελευθέρωση τέτοιων προϊόντων καύσης πρέπει να θεωρηθεί ως άμεση ή έμμεση εκπομπή απαιτεί περαιτέρω εξέταση. (R. A. Brase et al.,2021)

Έμμεσες πηγές των PFAS

Οι έμμεσες πηγές, όπως ορίζονται από τους Buck et al., αναφέρονται μόνο στη δημιουργία PFAS μέσω της αποικοδόμησης ή του βιομετασχηματισμού των πρόδρομων ενώσεων τους. Οι PFAS παλαιού τύπου είναι σταθερές στο περιβάλλον και δεν υποβαθμίζονται. Όμως οι πρόδρομες ενώσεις των PFAS μπορούν να υποστούν μετασχηματισμό και να καταστούν έτσι έμμεσες πηγές τους στο περιβάλλον. Έμμεση εκπομπή των PFAS παρατηρείται με απελευθέρωση απόβλητων κατά την παραγωγή άλλων PFAS. Αν και οι έμμεσες εκπομπές ευθύνονται για μικρότερη ποσότητα ελεύθερων PFAS στο περιβάλλον, (Prevedouros, K.,2006), διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο στη μεταφορά μεγάλης εμβέλειας των «παλαιών» PFAS και στην παγκόσμια μόλυνση μ' αυτές. Τέτοια παραδείγματα αποτελούν οι FTOH (που δίνουν με οξείδωση PFOA) και οι υπερφθοροαλκανο σουλφοναμιδο ουσίες (όπως το N-αιθυλο υπερφθοροοκτανο σουλφοναμιδοοξικό οξύ N-EtFOSAA) που δίδει με οξείδωση σε υδατικές συνθήκες PFOA και PFOS με αερόβιο βιομετασχηματισμό στο έδαφος). Η αποικοδόμηση αυτή των ενώσεων συμβαίνει βιοτικά ή αβιοτικά και παρατηρείται στο νερό, το έδαφος, τη λάσπη, τα ιζήματα και στα κύτταρα των θηλαστικών.

Οι χώροι υγειονομικής ταφής (χυτά) ως άμεσες και έμμεσες πηγές

Οι χώροι υγειονομικής ταφής (XYTA) αποτελούν άμεσες και έμμεσες πηγές των PFAS καθώς εκεί καταλήγουν απόβλητα από πολλές διαφορετικές εισροές και οι επιβαρύνσεις σ' αυτούς τους χώρους μπορεί να είναι εξαιρετικά υψηλές και ποικίλες. Παράδειγμα, η λυματολάσπη από WWTP, εάν δεν αποτεφρωθεί ή χρησιμοποιηθεί για την τροποποίηση του εδάφους στη γεωργία, απορρίπτεται απευθείας σε χώρους υγειονομικής ταφής. Και η τέφρα που παράγεται από την αποτέφρωση της λυματολάσπης και άλλων αποβλήτων που περιέχουν PFAS απορρίπτεται επίσης συνήθως σε χώρους υγειονομικής ταφής. Στους ίδιους χώρους καταλήγουν μεταχειρισμένα καταναλωτικά αγαθά όπως υλικά συσκευασίας τροφίμων, προϊόντα χαρτιού, υφάσματα και χαλιά. Στο τέλος οι PFAS απ' αυτά τα προϊόντα καταλήγουν στα λύματα ή στον αέρα διότι τα στραγγίσματα τους συνήθως συλλέγονται και μεταφέρονται σε WWTP για επεξεργασία.

Επιπλέον, τα στραγγίσματα μπορούν να απελευθερωθούν από τους χώρους υγειονομικής ταφής και να διεισδύσουν σε γειτονικά υπόγεια ύδατα (κύριος τρόπος άμεσης εκπομπής PFAS) επειδή ορισμένες εγκαταστάσεις δεν διαθέτουν κατάλληλη υποδομή και επένδυση για την απομάκρυνσή τους. Όταν όμως συμβαίνει μεταφορά (μετανάστευση) των στραγγισμάτων από τους χώρους υγειονομικής ταφής τότε ο τρόπος αυτός θεωρείται έμμεση πηγή εκπομπών PFAS στο περιβάλλον επειδή υπάρχουν πολλές πιθανές οδοί για τον μετασχηματισμό των πρόδρομων ενώσεων των PFAS. Και για την ατμόσφαιρα οι χωματερές θεωρούνται έμμεσες πηγές των PFAS εάν οι ενώσεις δεν δεσμεύονται αποτελεσματικά από σύστημα συλλογής αερίων.

Πηγές αναδύομενων PFAS

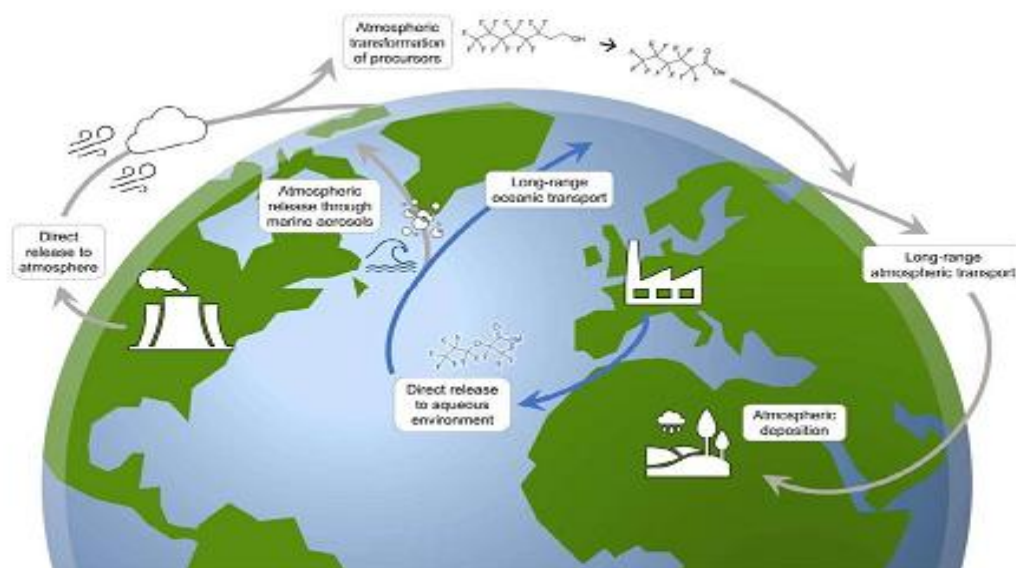
Η περιβαλλοντική παρουσία των αναδύομενων (εναλλακτικών) PFAS οφείλεται στις άμεσες εκπομπές από τη φθορο-χημική παραγωγή τους. Γύρω από τις περιοχές όπου υπάρχουν εργοστάσια παραγωγής φθοριοχημικών, FPP, παρατηρούνται αυξημένες συγκεντρώσεις αυτών των PFAS. Παραδείγματα η πρόσφατη ανίχνευση του HFPO-DA σε επιφανειακά ύδατα των Ηνωμένων Πολιτειών, της Ολλανδίας, της Γερμανίας και της Κίνας, η ανίχνευση του 4,8-διοξα-3H-υπερφθορονονανοϊκού οξέος (DONA), στη Γερμανία, η ανίχνευση του χημικού γνωστό ως F-53B, του αντικαταστάτη του PFOA στην Κίνα. (Y. Manojkumar et al., 2023) Απόδειξη ότι η φθοροχημική παραγωγή ευθύνεται κυρίως για την παρουσία των εναλλακτικών PFAS ως άμεση πηγή τους, αποτελεί το γεγονός ότι σε περιοχές μακριά από τα εργοστάσια, οι συγκεντρώσεις των αναδύομενων PFAS παραμένουν σχετικά χαμηλές. Η ανίχνευση όμως των εναλλακτικών PFAS, όπως του HFPO-DA σε απομακρυσμένες περιοχές υποδηλώνει ότι, παρά την

περιορισμένη παραγωγή τους, πολλές από αυτές μπορούν να εξαπλωθούν παγκόσμια ρυπαίνοντας το περιβάλλον.

2.4 Μεταφορά μεγάλης εμβέλειας

Εξαιτίας της χημικής τους σταθερότητας οι PFAS μπορούν να μεταφερθούν σε μεγάλες αποστάσεις και να παραμείνουν στα μέσα στα οποία εναποτίθενται. Ήδη από το 2001 ανιχνεύθηκαν ποσότητες PFOS στην άγρια ζωή που πέρχονταν από βιομηχανικές, απομακρυσμένες περιοχές σε όλο τον κόσμο. Λίγο αργότερα, ανακαλύφθηκαν PFOS μαζί με PFOA και στον άνθρωπο σε ανησυχητικά επίπεδα (δείγματα ανθρώπινου ορού), καθώς και υπερφθοροεξανοϊκό οξύ (PFHxA) σε χαμηλότερες συγκεντρώσεις. Η συμπεριφορά των «παλαιότερων» PFAS μελετήθηκε διεξοδικά. Μετά την απελευθέρωση τους στο νερό ή στον αέρα από πηγές εκπομπών, μεταφέρονται σε μεγάλη απόσταση και σε απομακρυσμένα μέρη του πλανήτη και εντοπίζονται σε πάρα πολλά περιβαλλοντικά μέσα. Αυτή η μεταφορά πραγματοποιείται μέσω α) ωκεάνιων ρευμάτων και β) ατμοσφαιρικών. Ο κύκλος ζωής των PFAS και στις δύο περιπτώσεις μεταφοράς, περιλαμβάνει πολυάριθμες πιθανές οδούς και αλληλεπιδράσεις. Στον ωκεανό, οι PFAS πιστεύεται ότι βρίσκονται κυρίως στο ανώτερο στρώμα λόγω της υδατοδιαλυτότητάς τους και των επιφανειοδραστικών ιδιοτήτων τους. Υπάρχουν όμως ενδείξεις ότι οι PFAS μπορούν να μεταφερθούν στα βάθη των ωκεανών είτε μέσω κατακρίμνησης είτε μέσω της προσρόφησης τους σε αιωρούμενα σωματίδια που ακολουθείται από καθίζηση. Λόγω των αργών διεργασιών εκεί, πιστεύεται ότι τα βάθη των ωκεανών χρησιμεύουν ως «αποθήκες» γι' αυτές για μεγάλο χρονικό διάστημα. Οι PFAS που παραμένουν στο επιφανειακό στρώμα μεταφέρονται σε μεγάλες αποστάσεις με ωκεάνια ρεύματα ή εισέρχονται στην ατμόσφαιρα με θαλάσσια αερολύματα που δημιουργούνται σε συνθήκες θαλασσοταραχής και κυμάτων στην ακτή. Οι PFAS που βρίσκονται λόγω εκπομπών στην ατμόσφαιρα, μεταφέρονται μακριά από τις πηγές τους, από ρεύματα αέρα και «εγκαθίστανται» είτε με υγρή είτε με ξηρή απόθεση στις περιοχές στις οποίες μεταφέρονται. Επίσης, κατά τη διάρκεια αυτής της διαδικασίας, οι ημιπτητικές πρόδρομες ενώσεις μπορεί να μετασχηματιστούν σε «παλαιού» τύπου PFAS. Η ατμοσφαιρική οξείδωση των FTOH και η μεταφορά των τελικών ενώσεων πιστεύεται ότι είναι ένας από τους κύριους τρόπους παγκόσμιας ρύπανσης από τα PFCA. Η **εικόνα**

11 συνοψίζει μερικά από τα βασικά βήματα που αφορούν τη μεταφορά μεγάλης εμβέλειας των PFAS μέσω του νερού και του αέρα.



Εικόνα 11. Οδοί για τη μεταφορά μεγάλης εμβέλειας των PFAS.

Οι αναδυόμενες PFAs σίγουρα ανιχνεύονται (παράδειγμα τα HFPO-DA, DONA και 6:2 Cl-PFESA) σε σχετικά υψηλές συγκεντρώσεις στους χώρους κοντά σε FPP (άμεσες πηγές), όπως έχει αναφερθεί. Όμως υπάρχει έλλειψη δεδομένων σχετικά με την περιβαλλοντική τους τύχη και τη μεταφορά τους σε μεγάλη εμβέλεια και εάν αυτή συμβαίνει κυρίως στο νερό ή στον αέρα. Πολλά χλωριωμένα πολυφθοροαιθεροκαρβοξυλικά οξέα (Cl-PFECAs) έχουν ανιχνευθεί σε περιοχές μακριά από FPP, την υποψήφια πηγή τους λόγω ατμοσφαιρικής μεταφοράς. Δεν μπορεί όμως, εύκολα να διευκρινιστεί η προέλευση ενός δείγματος και απαιτείται περαιτέρω έρευνα σ' αυτές τις περιπτώσεις. Όσον αφορά δείγματα από ωκεανούς, πιθανόν να μολύνονται από νερά του εδάφους διότι οι συγκεντρώσεις των PFAs ελαττώνονται με την απόσταση απ' αυτό. Παράδειγμα αποτελεί το HFPO-DA, όπου η βαθμίδα συγκέντρωσης του μειώθηκε με την αύξηση της απόστασης από την ευρωπαϊκή ακτή και αποδείχθηκε ότι μεταφέρεται σε απομακρυσμένες περιοχές. R A. Brase et al.(2021)

Πρόσφατα αναφέρθηκε ότι οι αναδυόμενες PFAS παρουσιάζουν κινητικότητα και είναι ανθεκτικές σε υδάτινα περιβάλλοντα, αποτελώντας πιθανόν μεγαλύτερη απειλή για την υγεία του ανθρώπου και την ισορροπία του περιβάλλοντος γενικότερα. Έχουν βρεθεί σε υδρόβια ζώα, ποτάμια, προϊόντα διατροφής, υδατικούς αφρούς που σχηματίζουν φιλμ, ιζήματα και σε ποικιλία άλλων οικοσυστημάτων. (Y. Manojkumar et al.,2023)

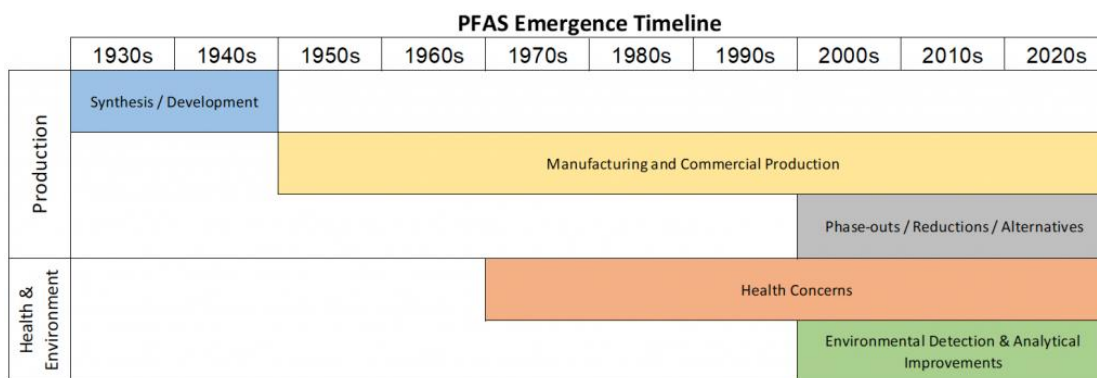
Μελέτες ατμοσφαιρικής μεταφοράς και για άλλες PFAS, υποδηλώνουν ότι συμβαίνει ατμοσφαιρική μεταφορά μεγάλης εμβέλειας αυτών και ότι η απόθεση, οδήγησε στην ύπαρξη «παλαιών» PFAS ακόμα και κοντά στην Αρκτική. R A. Brase et al.(2021)

Οι ειδικές βιογεωχημικές για κάθε περιοχή συνθήκες μπορεί να επηρεάσουν την τύχη και τη μεταφορά των PFAS στο περιβάλλον j. Kidd et al., (2022)

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3^ο ΑΝΑΛΥΤΙΚΕΣ ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑΣ ΚΑΙ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΥ ΣΕ ΑΕΡΑ ΚΑΙ ΥΔΑΤΑ

Γενικά

Μεγάλος αριθμός μεθόδων έχουν εφαρμοστεί τόσο για τη δειγματοληψία όσο και για την ανάλυση των «παλαιότερων» PFAs. Επειδή όμως διαρκώς αυξάνεται η ύπαρξη στο περιβάλλον «νέων» PFAs, είναι επόμενο να γίνεται προσπάθεια να αναπτυχθούν καινούργιες μεθοδολογίες που θα εξασφαλίζουν την ευαίσθητη και αποτελεσματική ανάλυση τόσο των «παλαιών» όσο και των «νέων» PFAs. Gabriel Jimenez-Skrzypek et al.,(2023) Οι πρώτες μελέτες που ασχολήθηκαν με την παρουσία και τον προσδιορισμό των PFAs στο περιβάλλον (άγρια ζωή) χρονολογούνται από τις αρχές της δεκαετίας του 2000 (**χρονοδιάγραμμα 1**), ενώ το 2001 για πρώτη φορά η ανάλυση τους πραγματοποιήθηκε με υγρή χρωματογραφία - διαδοχική φασματομετρία μάζας (LC–MS/MS) (κυρίως των PFOA και PFOS).



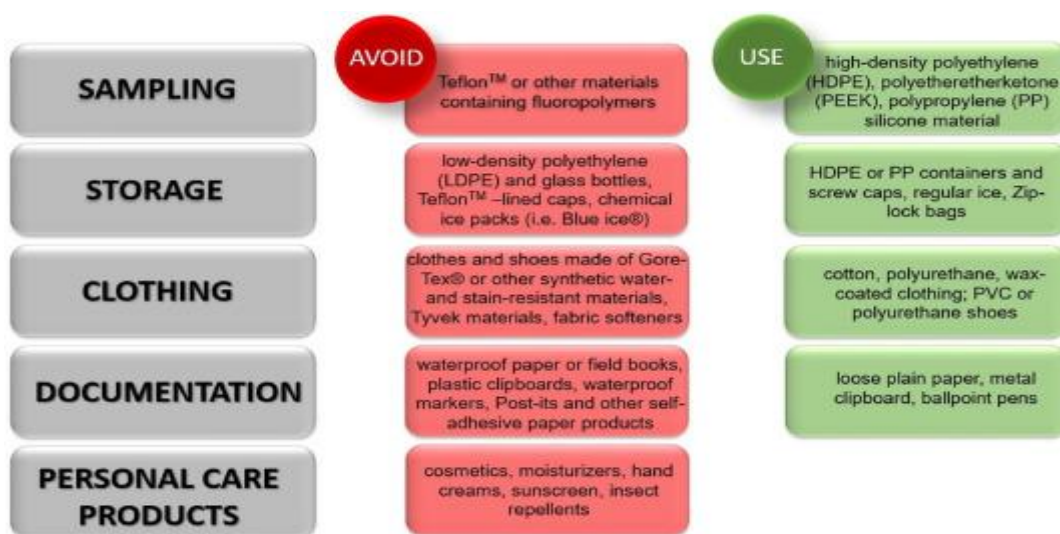
Χρονοδιάγραμμα 1

Η ανάλυση των PFAs περιλαμβάνει τέσσερα βασικά βήματα, σύμφωνα με το συμβούλιο ITRC, που συνοψίζονται α) στη δειγματοληψία με τις προφυλάξεις της, β) στην προετοιμασία του δείγματος γ) στην ανάλυση και δ) στην αξιολόγηση των αποτελεσμάτων (ποιοτικός έλεγχος, QC).

α) Αρχικά, στη δειγματοληψία πρέπει να λαμβάνονται ιδιαίτερες προφυλάξεις και να επιδεικνύεται μεγάλη προσοχή, λόγω της ύπαρξής των PFAs σε ίχνη (ppt) στα διάφορα περιβαλλοντικά μέσα και της μεγάλης εξάπλωσής τους. Σκοπός, να αποφεύγεται η επιμόλυνση και να επιτυγχάνονται τα θεμιτά επίπεδα ευαισθησίας και ακρίβειας. Υπάρχουν διαδικασίες και πρωτόκολλα όπως αυτά από τον ίδιο τον οργανισμό ITRC (2023) για τον αέρα και τα ύδατα, που εξασφαλίζουν την εγκυρότητα των μετρήσεων και

είναι αυστηρά. Έτσι, ο εξοπλισμός δειγματοληψίας, οι προμήθειες στο χώρο όπου πραγματοποιείται, οι φιάλες που χρησιμοποιούνται θα πρέπει να είναι από ανοξείδωτο χάλυβα, σιλικόνη και πολυαιθυλένιο υψηλής πυκνότητας (HDPE). Τα υλικά δεν πρέπει να έχουν επικαλύψεις που περιέχουν PFAs ανθεκτικές στο νερό. Όλες οι διαδικασίες, η δειγματοληψία, η αποστολή, η αποθήκευση και οι χρόνοι διατήρησης των δειγμάτων υπακούουν σε απαιτήσεις που αναφέρονται στις αναλυτικές μεθόδους που πρόκειται να χρησιμοποιηθούν. Υπάρχουν μερικές απλές διαδικασίες που θα πρέπει να τηρούνται ανάλογα με το δείγμα, όπως : Η βρύση μένει ανοιχτή για 3-5 min πριν ληφθεί δείγμα πόσιμου νερού προς εξέταση. Για τα υπόγεια ύδατα (φρεάτια) πρέπει να χρησιμοποιείται και εδώ, εξοπλισμός φτιαγμένος από πολύ αδρανές υλικό (ανοξείδωτος χάλυβας, σιλικόνη, HDPE). Η λήψη του δείγματος θα πρέπει να γίνεται με τέτοιο τρόπο ώστε να ελαχιστοποιείται η θολότητα , χωρίς όμως φιλτράρισμα. κ.ο.κ. (ITRC,2023)

Στις ιδιαίτερες προφυλάξεις που πρέπει να λαμβάνονται ώστε να αποφεύγεται η επιμόλυνση του δείγματος, αναφέρονται και οι R. A. Brase et al.(2021), επισημαίνοντας ότι ο έλεγχος, δεν πρέπει να περιορίζεται αποκλειστικά μόνο στον εργαστηριακό εξοπλισμό και τα αναλώσιμα είδη, αλλά και στα όργανα ανάλυσης (π.χ. συστήματα LC–MS/MS). Πρέπει να είναι εφοδιασμένα με εξαρτήματα χωρίς PFAS και εξοπλισμένα με στήλες απομόνωσης που καταγράφουν και διαχωρίζουν τυχόν εναπομείναντες PFAS που προέρχονται από τις διατάξεις. Τονίζουν όμως ότι και πάλι είναι δύσκολο να αφαιρεθούν οι ενώσεις αυτές από ένα σύστημα, με μία μόνο τεχνική, λόγω της ευρείας ποικιλομορφίας τους. Οι M.Zarebska et al.,2023 δίνουν συνοπτικά γενικούς κανόνες και προφυλάξεις με την **εικόνα 12**.



Εικόνα 12. Γενικές προφυλάξεις κατά τη δειγματοληψία.

M.Zarebska et al.,2023

Διαφαίνεται εύκολα ότι οι διαδικασίες απολύμανσης για τις PFAs σε σχέση με άλλους ρύπους, είναι πιο απαιτητικές, σχολαστικές, χρονοβόρες, διότι δρούν αυτές ως επιφανειοδραστικές ουσίες και βρίσκονται στα δείγματα σε ίχνη. Εξοπλισμός μιας χρήσης, ενδεδειγμένος καθαρισμός, ξέπλυμα πολλές, απορρυπαντικά και σαπούνια «χωρίς PFAs» ενώ το νερό ξέπλυματος πρέπει να έχει ελεγχθεί εργαστηριακά προηγουμένως. Αν και σε ίχνη, οι ποσότητες των PFAs είναι πάνω από το όριο που επιτρέπεται από τους κανονισμούς και γι' αυτό πρέπει να γίνεται ο ποσοτικός προσδιορισμός τους, χωρίς απώλειες.

β) Στην προετοιμασία του δείγματος ισχύουν όλα τα μέτρα προφύλαξης ώστε να αποφευχθεί η μόλυνση ή η επιμόλυνση ενός δείγματος. Η διαδικασία αφορά την ποσότητα του παρασκευασθέντος δείγματος, την εκχύλιση (στερεάς φάσης ,SPE) ή την αραιώση με διαλύτη και τη συμπερίληψη όσο είναι δυνατόν περισσότερων διαδικασιών καθαρισμού και αναλυτών. Για τα δείγματα που περιέχουν πολλά σωματίδια δεν συνιστάται η διήθηση, διότι οι PFAs κατακρατώνται από τα φίλτρα. Η απομάκρυνσή τους γίνεται με φυγοκέντρηση. Με εκχύλιση στερεάς φάσης (SPE) εκχυλίζεται και το ξέβγαλμα με διαλύτη του δοχείου εκτός από το δείγμα, για τα υδατικά δείγματα. Για δείγματα με ψηλές συγκεντρώσεις PFAS (όπως των AFFF) μέρος του δείγματος αραιώνεται πριν από την SPE, διότι η χωρητικότητα των φυσιγγίων της SPE είναι περιορισμένη και υπάρχει αυξημένη πιθανότητα διασταυρούμενης μόλυνσης. Οι διαδικασίες καθαρισμού χρησιμοποιούνται σε όλα τα δείγματα που θα αναλυθούν αλλά και σε όλα τα υπόλοιπα δείγματα που απαιτούνται για τον QC (για παράδειγμα, τα τυφλά δείγματα της μεθόδου, τα δείγματα εργαστηριακού ελέγχου ή όταν ενδέχεται να υπάρχουν παρεμβολές από τη μήτρα, για παράδειγμα, χολικά άλατα και οργανικές ουσίες). Η αναλυτική διαδικασία που θα ακολουθηθεί περιγράφει εκείνη τα δείγματα QC που θα απαιτηθούν.

γ) Οι αναλύσεις μπορεί να είναι ποσοτικές ή μόνο ποιοτικές.Υπάρχουν και επικυρωμένες μέθοδοι της USEPA.

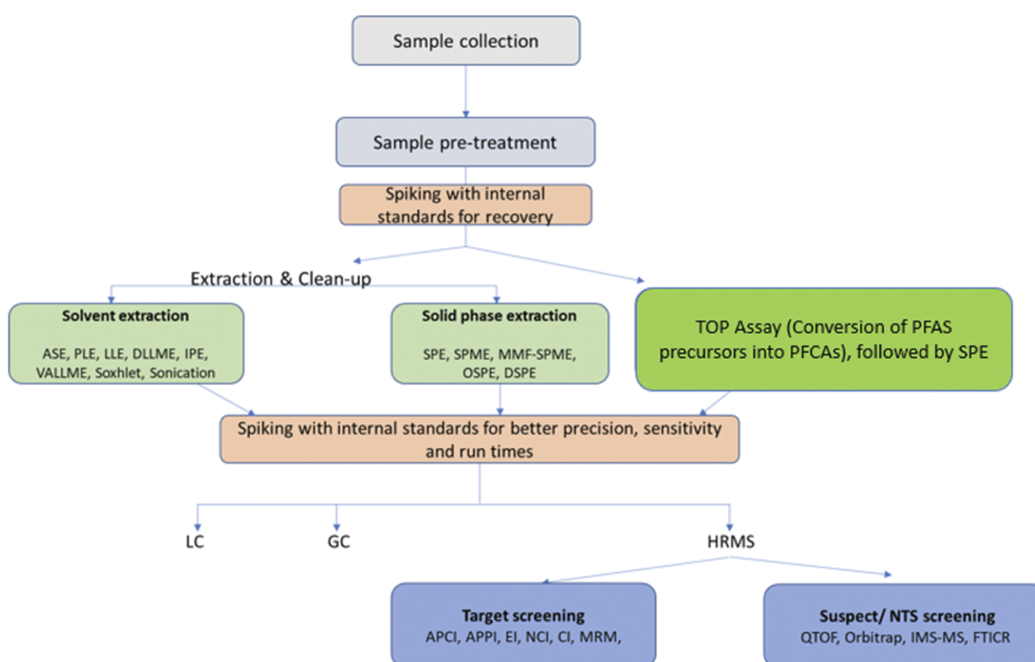
Ποσοτικές αναλύσεις: Για τον ποσοτικό προσδιορισμό εφαρμόζεται κυρίως η μεθοδολογία της LC/MS/MS ενώ λιγότερο της GC/MS, που έχει περιορισμένη εμπορική διαθεσιμότητα και δεν είναι επίσημα επικυρωμένη. Σε μια ποσοτική ανάλυση γίνονται επιλογές μεθόδου, που αφορούν: α) Το είδος των προτύπων ανάλυσης που θα χρησιμοποιηθούν για την ποσοτικοποίηση (καθαρότητα, ύπαρξη ισομερών), β)Τον τρόπο αναγνώρισης των αναλυτών (λειτουργία μετάβασης ιόντων, αναλογία σήματος προς

θόρυβο, οι λόγοι μετάβασης ιόντων, χρόνος κατακράτησης κτλ) γ) Το σχήμα ποσοτικοποίησης (εξωτερικό, εσωτερικό πρότυπο, αραίωση ισοτόπων) δ) Το σύστημα ελέγχου ποιότητας οργάνων (έλεγχοι καθαριότητας οργάνων, επαληθεύσεις βαθμονόμησης και του ορίου των ποσοτικών επαληθεύσεων). Ενώ οι PFAs ανέρχονται σε χιλιάδες, εμπορικά διαθέσιμα πρότυπα για τον ποσοτικό προσδιορισμό (με γνωστό ποσοστό ακαθαρσιών και με τα διακλαδισμένα και γραμμικά ισομερή τους), υπάρχουν μόνο για τα: υπερφθοροοκτανοϊκό οξύ (PFOA), υπερφθοροοκτανο σουλφονικό οξύ (PFOS), υπερφθορονονανοϊκό οξύ (PFNA), υπερφθοροεξάνιο σουλφονικό οξύ (PFHxS), υπερφθοροοκτανοσουλφοναμίδιο (PFOSA), N-μεθυλο υπερφθοροοκτανοσουλφοναμίδιο (NMeFOSA), N-αιθυλο υπερφθοροοκτανοσουλφοναμίδιο (NEtFOSA), 2-(N-μεθυλο-υπερφθοροοκτανοσουλφοναμίδιο) οξικό οξύ (N-MeFOSAA), 2-(N-αιθυλο-υπερφθορο-οκτανοσουλφοναμίδιο) (N-ETFOSAA) , N-μεθυλ υπερφθορο-οκτανοσουλφοναμιδο-αιθανόλη (NMeFOSE) και N-αιθυλ υπερφθοροοκτανοσουλφοναμιδοαιθανόλη (N-ETFOSE). Για σύνθετα δείγματα (εκτός του πόσιμου νερού) εάν είναι δυνατόν, συνιστάται η παρακολούθηση δύο μεταπτώσεων ιόντων για κάθε αναλυόμενη ουσία. Οι λόγοι μετάβασης ιόντων στο δείγμα θα πρέπει να συγκρίνονται με εκείνους των προτύπων προκειμένου να ανιχνευθεί πιθανό συστηματικό σφάλμα στα αποτελέσματα του δείγματος. Η ποσοτικοποίηση με LC/MS/MS μπορεί να επιτευχθεί με εξωτερικό πρότυπο, εσωτερικό ή σχήματα αραίωσης ισοτόπων. Προτιμάται περισσότερο η αραίωση ισοτόπων, επειδή είναι το μόνο ποσοτικό σχήμα που λαμβάνει υπόψη το συστηματικό σφάλμα που προκύπτει από τα στάδια προετοιμασίας του δείγματος και τις παρεμβολές μήτρας και οργάνων. Απαιτείται η συνεχής βαθμονόμηση και έλεγχος της ευαισθησίας των οργάνων.

Ποιοτικές αναλύσεις: Επειδή οι ποσοτικές μέθοδοι δεν μπορούν να μετρήσουν όλες τις PFAs, για μια πιο ολοκληρωμένη εικόνα της μόλυνσης σε μια τοποθεσία, αναπτύχθηκαν μέθοδοι που δεν είναι ποσοτικές αλλά μόνο ποιοτικές (ή ημι-ποσοτικές) και δεν είναι επικυρωμένες. Παρέχουν πληροφορίες για την παρουσία PFAS διαφορετικών από αυτές που προσδιορίζονται με τις ποσοτικές μεθόδους. Τέτοιες τεχνικές είναι για παράδειγμα: 1) Η ανάλυση ολικών οξειδώσιμων πρόδρομων ουσιών (TOP) 2) Η φασματοσκοπία εκπομπών ακτίνων γάμμα που προκαλούνται από σωματίδια (PIGE), μετρά το στοιχειακό φθόριο που απομονώνεται σε μια λεπτή επιφάνεια. 3) Το προσροφήσιμο οργανικό φθόριο (AOF) ή το εκχυλιζόμενο οργανικό φθόριο (EOF), σε συνδυασμό με χρωματογραφία

ιόντων καύσης (CIC) 4) Τεχνικές φασματομετρίας μάζας υψηλής ανάλυσης, όπως τετράπολο χρόνου πτήσης (qToF) MS/MS

δ) Πάντα το τελευταίο κομμάτι της ανάλυσης αναφέρεται στην επικύρωση των αποτελεσμάτων που έχουν ληφθεί για τις PFAS. Έτσι, αξιολογείται η ποιότητα των αποτελεσμάτων σε σύγκριση με τα DQO της διαδικασίας (data quality objective, Αντικειμενικά Δεδομένα Ποιότητας) έτσι ώστε να διαπιστωθεί εάν υπάρχουν περιορισμοί στη χρήση των δεδομένων λόγω πιθανής αβεβαιότητας ή συστηματικού σφάλματος. Η επικύρωση αυτή των δεδομένων, σε συνδυασμό με το QAPP (quality assurance project plan, σχέδιο διασφάλισης ποιότητας) οδηγεί πλέον τους αναλυτές στην αποδοχή της συνολικής χρηστικότητας των δεδομένων. Η USEPA και το υπουργείο άμυνας των USA (USDOD) δημοσιεύουν οδηγίες, έγγραφα και τεχνικά δελτία για την αξιολόγηση των δεδομένων του πόσιμου νερού για τις PFAS σύμφωνα με μεθόδους. (ITRC,2023)



Εικόνα 13. Γραφική απεικόνιση διαδικασιών (πρωτόκολλα) ανάλυσης PFAS (Α. Androulakakis et al.,2022)

Με διαγραμματικό τρόπο η γενική πορεία ανάλυσης των PFAs όπου φαίνονται τα βήματα (πρωτόκολλα) που γενικά ακολουθούνται δίνεται στην **εικόνα 13**. (Α. Androulakakis et al.,2022)

Μέτρηση των PFAs μπορεί να πραγματοποιηθεί στον τόπο δειγματοληψίας τους με τους αισθητήρες.

3.1 Δειγματοληψία (συλλογή-αποθήκευση-συντήρηση του δείγματος)

Υπάρχει πλήθος από μεθόδους δειγματοληψίας, οι οποίες εξαρτώνται από τη φύση της αναλυόμενης ουσίας και τα επίπεδα συγκέντρωσής της. Οι λανθασμένοι χειρισμοί που οδηγούν σε σφάλματα σε αυτό το στάδιο, δεν μπορούν να διορθωθούν αργότερα κατά τη διάρκεια της ανάλυσης. (Tadeusz Górecki et al.,2002) Θα πρέπει να λαμβάνεται υπόψη ως γενική αρχή, τόσο κατά τη δειγματοληψία, όσο και κατά την αποθήκευση και συντήρηση των δειγμάτων, η ιδιότητα των PFAs να δρουν ως επιφανειοδραστικά, οπότε μπορούν να προσροφώνται και να απορροφώνται εύκολα, πράγμα που εξηγεί και την ευρεία διασπορά τους στον εργαστηριακό εξοπλισμό και στα όργανα μέτρησης. (M.Zarebska et al.,2023)

Για τη δειγματοληψία των PFAs στον αέρα και στα ύδατα μπορεί να εφαρμοστεί τόσο η ενεργητική (AS) όσο και η παθητική δειγματοληψία (PS). Και οι δύο τύποι χρησιμοποιούν τον ίδιο τύπο ροφητών, (για παράδειγμα αφρό πολυουρεθάνης (PUF) ή σωματίδια ρητίνης XAD-2). Μπορούν όμως να εφαρμόσουν και ροφητικά που είναι ειδικά για την καθεμία (όπως τα φύλλα PDMS (Polydimethylsiloxane) στην παθητική δειγματοληψία). Υπάρχουν δειγματολήπτες μεγάλου όγκου (HVS) και μικρού όγκου (LVS). Για τη δειγματοληψία του αέρα, οι HVS εφαρμόζονται κυρίως σε εξωτερικό αέρα, ενώ οι LVS σε αέρα κυρίως εσωτερικών χώρων. (Md Al Amin et al.,2020, · Raed Awad et al.,2023) Η PS χρησιμοποιείται ευρέως λόγω των πολλών πλεονεκτημάτων της όπως: μεγαλύτερη ευαισθησία και ακρίβεια, δειγματοληψία σε βάθος χρόνου, απλότητα και ευκολία στη χρήση και στην προ-επεξεργασία του δείγματος με ελαχιστοποίηση των βημάτων που απαιτούνται, (συνδυάζουν τη δειγματοληψία, την απομόνωση της αναλυόμενης ουσίας και την προσυγκέντρωση σε ένα μόνο βήμα), εξοικονόμηση ενέργειας, χαμηλό κόστος, προσδιορισμός in situ, οι περισσότερες τεχνικές PS απαιτούν λίγο ή καθόλου διαλύτη. (Raed Awad et al.,2023, · Foon Yin Lai et al.,2019, · Tadeusz Górecki et al.,2002) Επιτρέπει την παρακολούθηση της χωρικής και χρονικής εξέλιξης των PFAs στον αέρα και το νερό, εντοπίζει πηγές ρύπανσης, τις διακυμάνσεις στην ποιότητα του νερού και τελικά συμβάλλει στον προσδιορισμό της παγκόσμιας έκτασης της ρύπανσης με PFAs. (Foon Yin Lai et al.,2019)

Υπάρχουν μελέτες επιστημόνων που αναφέρονται ειδικά σ' αυτή. Η αρχή της είναι η διάχυση, δηλαδή στην ελεύθερη ροή των μορίων της αναλυόμενης ουσίας σε ένα μέσο όπου συλλέγονται, ως αποτέλεσμα της διαφοράς στα χημικά

δυναμικά. Η ροή αυτή συνεχίζεται μέχρι να επέλθει ισορροπία στο σύστημα οπότε πλέον η συγκέντρωση της αναλυόμενης ουσίας δεν μεταβάλλεται με το χρόνο και μπορεί να προσδιοριστεί σε σχέση με ένα εύρος συγκέντρωσής της σύμφωνα με τις διαδικασίες QC/QA. Η διαδικασία της συλλογής μπορεί βέβαια να τερματιστεί σκόπιμα και από το χρήστη. Σ' αυτή την περίπτωση η ποσότητα της ουσίας που συλλέγεται εξαρτάται από τη συγκέντρωσή της στο μέσο δειγματοληψίας και από το χρόνο της δειγματοληψίας. (Tadeusz Górecki et al.,2002)

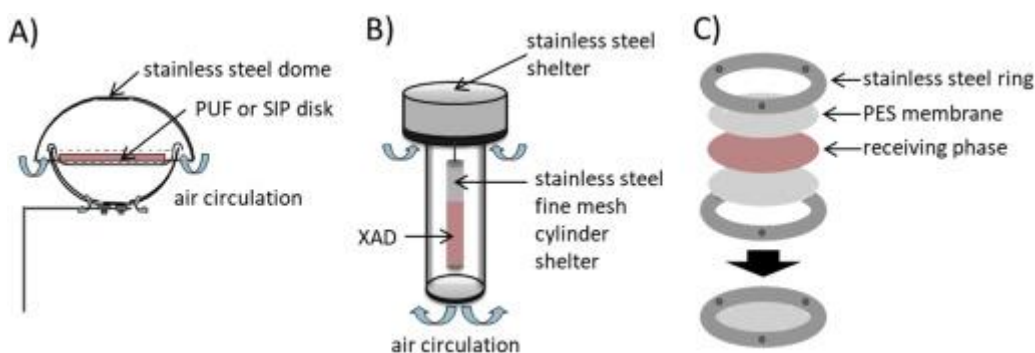
Δείγματα αέρα

Και για την ενεργητική και για την παθητική δειγματοληψία, υπάρχουν πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα. Η παθητική δειγματοληψία αέρα (PAS) σε σχέση με την ενεργητική δειγματοληψία (AAS) παρέχει έναν μέσο όρο της συγκέντρωσης των αναλυτών για μια συγκεκριμένη χρονική περίοδο εφαρμογής (π.χ. ~90 ημέρες) ενώ η δειγματοληψία ενεργού αέρα (όπου εφαρμόζεται άντληση) παρέχει ένα «στιγμιότυπο» των συγκεντρώσεων με χρόνο δειγματοληψίας συνήθως γύρω στις 24 ώρες. Οι μέθοδοι AAS έχουν χαμηλότερα όρια ανίχνευσης από τις μεθόδους PAS. Μπορούν να διαχωρίσουν τη σωματιδιακή φάση από τον αέρα κατά τη δειγματοληψία σε αντίθεση με τις PAS όπου συλλέγουν δείγμα και των δύο μαζί χωρίς διαχωρισμό. (Raed Awad et al.,2023, · Foon Yin Lai et al.,2019) Με την παθητική δειγματοληψία, τρεις φάσεις διακρίνονται κατά τη συλλογή ενός αναλύτη από ένα μέσο (π.χ. τον αέρα ή το νερό). Η πρώτη, όπου η συγκέντρωση στον παθητικό δειγματολήπτη είναι χαμηλή και υπάρχει σταθερή πρόσληψη της χημικής ουσίας (γραμμική φάση της δειγματοληψίας). Η δεύτερη, όταν η συγκέντρωση στο δειγματολήπτη αυξάνει και πλησιάζει στην ισορροπία, όπου η πρόσληψη επιβραδύνεται (καμπυλόγραμμη φάση της δειγματοληψίας). Όταν η συγκέντρωση της χημικής ουσίας στο δειγματολήπτη έχει φτάσει σε ισορροπία με τη συγκέντρωσή της στο περιβαλλοντικό μέσο και δεν υπάρχει πλέον πρόσληψη αυτής, τότε υφίσταται η τρίτη και τελική φάση της δειγματοληψίας. Ο ρυθμός δειγματοληψίας (R) των αναλυτών προσδιορίζεται από μελέτες βαθμονόμησης, στις οποίες γίνεται σύγκριση των συγκεντρώσεων που συλλέγονται στον παθητικό δειγματολήπτη με τις συγκεντρώσεις από ενεργές μεθόδους δειγματοληψίας, όπου ο όγκος του δείγματος είναι γνωστός. Τέσσερις διαφορετικοί τύποι παθητικής δειγματοληψίας αέρα εφαρμόζονται κυρίως για τη μέτρηση των PFAS, με τους δύο πρώτους από αυτούς να εμφανίζουν εκτενή χρήση, τους PUF-PAS (δίσκοι αφρού πολυουρεθάνης) και τους SIP-PAS (**εικόνα 14Α**). Οι SIP-PAS αποτελούνται από έναν δίσκο PUF εμποτισμένο με ~0,4 g σκόνης XAD-4 (ένα

συμπολυμερές στυρενίου-διβινυλοβενζολίου), τεχνική που αυξάνει την ικανότητα πρόσληψης και των πιο πτητικών ενώσεων. Ο τρίτος τύπος δειγματολήπτη είναι δειγματολήπτης τύπου XAD-PAS που περιέχει σκόνη XAD-2 μέσα σε περίβλημα (εικόνα 14B), ενώ ο τέταρτος δειγματολήπτης είναι συσκευή ημιπερατής μεμβράνης (SPMD) που αποτελείται από πολυαιθυλένιο χαμηλής πυκνότητας γεμάτο με τριλειίνη.

Η μάζα των σωματιδίων που συλλέγονται επηρεάζεται από το σχεδιασμό του περιβλήματος του δειγματολήπτη. Επίσης οι τιμές R των PFAS επηρεάζονται από τις μετεωρολογικές συνθήκες, όπως η θερμοκρασία και η ταχύτητα του ανέμου. (Foon Yin Lai et al., 2019, · S. F. Nakayama et al., 2019)

Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία μπορεί να υποεκτιμηθεί το είδος και η συγκέντρωση των PFAs στον αέρα αν χρησιμοποιηθεί μόνο ένα φίλτρο για τη συλλογή του δείγματος. Γι' αυτό προτιμάται συνδυασμός φίλτρων.



Εικόνα 14. Σχηματική απεικόνιση (Α) δειγματολήπτης αφρού πολυουρεθάνης (PUF-PAS) ή δειγματολήπτης PUF εμποτισμένος με ροφητικό (SIP-PAS), (Β) δειγματολήπτης XAD-PAS και (C) πολικός δειγματολήπτης με ενσωματωμένη οργανική χημική ουσία (POCIS, polar organic chemical integrative sampler).

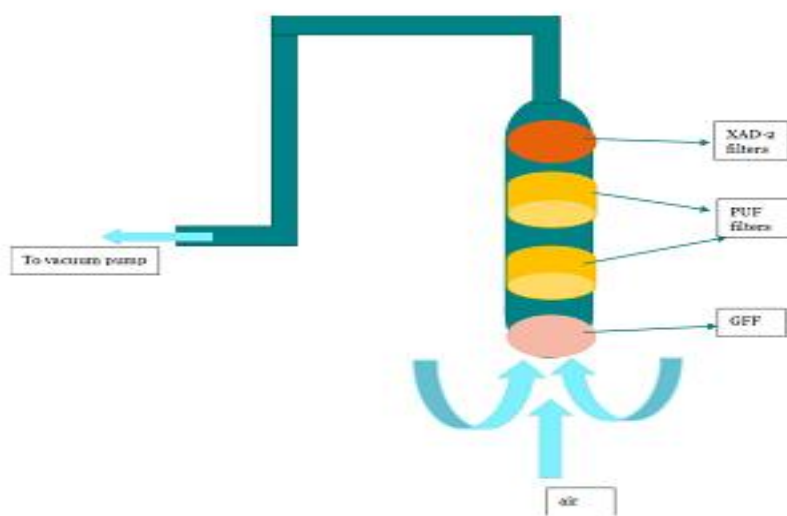
Οι Raed Awad et al., (2023) δίνουν όλα τα συνήθη (απλά) φίλτρα που χρησιμοποιούνται για τη δειγματοληψία των PFAS στον αέρα ως εξής:

1. Φίλτρο ινών γυαλιού (GFF) που είναι σχεδιασμένο για σωματιδιακή φάση
2. Φίλτρα ινών Quarts (QFF) που είναι σχεδιασμένα για σωματιδιακή φάση
3. Φίλτρο αφρού πολυουρεθάνης (PUF), υδρόφοβο φίλτρο
4. Ρητίνη XAD-2, συμπολυμερές στυρολίου-διβινυλοβενζολίου, υδρόφοβη
5. Ρητίνη XAD-4, πολυαρωματική, υδρόφοβη
6. SIP, εμποτισμένοι δίσκοι πολυουρεθάνης για αέρια φάση και σωματίδια
7. WAX
8. Ενεργός άνθρακας

Συνδυασμός από τα παραπάνω δίνει τους τρεις κύριους τύπους φίλτρων που χρησιμοποιούνται στη δειγματοληψία των PFAs στον αέρα και περιλαμβάνουν:

1. GFF + φίλτρο PUF : το σύστημα αυτό χρησιμοποιείται για τη δειγματοληψία POP(ανθεκτικοί οργανικοί ρύποι), μπορεί να εφαρμοστεί στη δειγματοληψία των PFAS, αλλά δεν είναι αρκετό για την πρόσληψη ή την προσρόφηση των ουδέτερων ή πτητικών PFAS.
2. GFF + φίλτρο PUF + φίλτρο XAD-2 : ο τριπλός συνδυασμός επιτρέπει καλή πρόσληψη και προσρόφηση για ένα μεγάλο εύρος των PFAS, συμπεριλαμβανομένων των ουδέτερων και πτητικών από αυτούς.
3. GFF + 2 φίλτρα PUF + φίλτρο XAD-2 (**Εικόνα 15**): και το σύστημα αυτό παρέχει καλή δειγματοληψία ενός ευρέος φάσματος των PFAS, μαζί με τις ουδέτερες και πτητικές. Η προσθήκη του δεύτερου φίλτρο PUF βελτιώνει την ανάκτηση και αυξάνει την απόδοση της δειγματοληψίας. Κάθε εκχύλισμα από τα φίλτρα μπορεί

να αναλυθεί ξεχωριστά για να εκτιμηθεί σωστά η παρουσία των πτητικών PFAS στο δείγμα.



Εικόνα 15. Σύστημα δειγματοληψίας με GFF + 2 PUF filters + XAD-2 filter

Οι συνδυασμοί φίλτρων (οι οποίοι χρησιμοποιούνται ήδη στη δειγματοληψία άλλων ρύπων) προέκυψαν ως ανάγκη από προηγούμενες παρατηρήσεις και μελέτες, όπως για παράδειγμα ότι τα PFCA και τα PFSA με τέσσερις ή περισσότερους άνθρακες στην αλυσίδα τους (C4), προσροφώνται από φίλτρο γυάλινων ινών, αλλά εξατμίζονται αν υπάρχει ροή αέρα κατά τη δειγματοληψία, ειδικά όταν η δειγματοληψία υπερβαίνει τις δύο ημέρες. Ίδια συμπεριφορά, και άρα απώλειες εμφανίζουν και οι πτητικές PFAS.

Οι δίσκοι αφρού πολυουρεθάνης (PUF) μπορούν να συλλέξουν τον αέρα, τη σκόνη και τα αιωρούμενα σωματίδια αλλά το υλικό παρουσιάζει πολύ χαμηλή απορροφητική ικανότητα. Έτσι, συλλέγονται ιοντικές PFAs (όπως για παράδειγμα οι N-αλκυλο FOSA/FOSEs), από τον αέρα εσωτερικού και εξωτερικού χώρου (και με τιμές LOD από 0,01 έως 7,1 pg/m³), αλλά όχι οι φθοροτελομερείς αλκοόλες (FTOH) ή γενικότερα οι ουδέτερες PFAs. Γι' αυτό οι δίσκοι πρέπει να εμποτιστούν με αλεσμένη ρητίνη XAD-4, βελτιώνοντας σημαντικά την ικανότητα ρόφησης και οι FOSA/FOSE και οι FTOH προσδιορίζονται ταυτόχρονα. (A.Jahnke et al.,2008, · Androulakakis et al.2022, · Md Al Amin et al 2020) Οι εμποτισμένοι με ροφητή απλοί δίσκοι πολυουρεθάνης (SIP) έχουν το πλεονέκτημα του εύκολου χειρισμού και της σταθερής απόδοσης. Επιπλέον για τη συλλογή ουδέτερων PFAS, (όπως Me-FOSA, και Et-FOSA), εκτός από φίλτρο γυάλινων ινών (ή φίλτρο ινών χαλαζία (QFFs)) και φίλτρο ρητίνης όπως το XAD-2 (Amberlite® XAD®-2), μπορεί να χρησιμοποιηθεί ένα πρόσθετο φυσίγγιο με ενεργό άνθρακα. (Raed Awad et al.,2023, · Androulakakis et al.2022, · S. F. Nakayama et al.,2019)

Ο όγκος δειγματοληψίας κυμαίνεται από 2 έως 200 m³ για εσωτερικούς χώρους και 300 έως 2500 m³ για εξωτερικούς χώρους, (A. Androulakakis et al.,2022). Υπάρχουν και πιο μειωμένα όρια των όγκων δειγματοληψίας για τον αέρα εσωτερικού χώρου σε 0,2-8 m³. (S. F. Nakayama et al.,2019)

Στη δειγματοληψία εσωτερικού χώρου, έχει παρατηρηθεί η χρήση φυσιγγίων εκχύλισης στερεάς φάσης (SPE) που περιέχουν ροφητές όπως το Isolute Env, αλλά αυτά δεν μπορούν να χρησιμοποιηθούν στη δειγματοληψία εξωτερικού αέρα, καθώς παρουσιάζουν ψηλή αντίσταση στην είσοδο αέρα, που περιορίζει τη χρήση τους. Έτσι, όταν χρησιμοποιείται HVS για τον εξωτερικό αέρα, προτείνεται και εδώ, ο συνδυασμός φίλτρων από ίνες γυαλιού και από δύο ροφητές PUF/XAD-2 σε σειρά. Τα φυσίγγια SPE πλένονται γενικά με μεθανόλη ή οξικό αιθυλεστέρα και στεγνώνουν με αέριο άζωτο υψηλής καθαρότητας πριν από τη χρήση. (Raed Awad et al.,2023, · S. F. Nakayama et al.,2019)

Άλλη προτεινόμενη εναλλακτική λύση σε σχέση με τους συμβατικούς παθητικούς δειγματολήπτες με διάχυση, είναι η μικρο-εξαγωγή στερεάς φάσης (SPME). Κατά την SPME, οι αναλύτες εξισορροπούνται μεταξύ του μέσου και μιας στατικής φάσης από τηγμένη πυριτία επικαλυμμένη σε ίνα που βρίσκεται μέσα σε μια βελόνα. Η ίνα παραμένει μέσα στη βελόνα σε όλη τη διάρκεια της δειγματοληψίας, έτσι ώστε να

δημιουργείται ένας τύπος «μικρο» σωλήνα και να γίνεται η διάχυση. Υπολογίζεται ο χρονικά σταθμισμένος μέσος όρος (TWA) της ληφθείσας ποσότητας. Σύνηθες υλικό επικάλυψης αποτελεί το πολυμερές πολυδιμεθυλοσιλοξάνιο (PDMS, polydimethylsiloxane), ενώ δεν υπάρχουν πολλές διαθέσιμες επιλογές. Απαιτείται σχετικά μικρός χρόνος για να επιτευχθεί η ισορροπία γι' αυτό και η δειγματοληψία καλείται παθητική δειγματοληψία «αρπαγής». (Tadeusz Górecki et al., 2002)

Υδατικά δείγματα

Οι μέθοδοι παθητικής δειγματοληψίας για τις PFAS, έχουν αναπτυχθεί κυρίως για τις ιοντικές ενώσεις αυτών (αυτές που βρίσκονται κυρίως στο υδατικό περιβάλλον) και περιλαμβάνουν διατάξεις όπως, συσκευές διείσδυσης, δίσκους αφρού πολυουρεθάνης (PUF), ίνες μικροεκχύλισης στερεής φάσης, λεπτές μεμβράνες διάχυσης με κλίση (DGT), σωλήνες θερμικής εκρόφησης γεμάτων με ροφητικά υλικά. Αξιολογούνται οι συγκεντρώσεις των αναλυτών με την πάροδο του χρόνου, ιδιαίτερα γι' αυτούς με μεγάλες διακυμάνσεις στις συγκεντρώσεις τους, σε σύγκριση με την ενεργητική δειγματοληψία. Επίσης δεν χρειάζεται συλλογή μεγάλων όγκων νερού, ώστε να επιτευχθεί μεγάλη ευαισθησία στην ανάλυση, όπως συμβαίνει στην ενεργητική δειγματοληψία. Δεν είναι όμως γνωστός με ακρίβεια ο όγκος νερού που εξάγεται, ενώ στην ενεργή δειγματοληψία συμβαίνει το αντίθετο. Ο πιο συχνά χρησιμοποιούμενος δειγματολήπτης για PFAS για το νερό είναι ο πολικός δειγματολήπτης με ενσωματωμένη οργανική χημική ουσία (POCIS, polar organic chemical integrative sampler) (**Εικόνα 14C**). Αποτελείται από ροφητικό που περικλείεται μεταξύ μεμβρανών από πολυαιθεροσουλφόνη (PES). Διαφορετικοί τύποι ροφητών εφαρμόζονται όπως απλός ή εμποτισμένος αφρός PUF ή ροφητές ιόντων ανταλλαγής. Τέτοιοι τύποι είναι των Waters Oasis® HLB (30 mg και 200 mg), Waters Oasis® WAX (200 mg) και Phenomenex Strata® XAW (600 mg). Επίσης, ακινητοποιημένο σε πηκτή πυριτίου ιοντικό υγρό δωδεκυλμιδαζολίου (ILL, 30 mg) καθώς και ένα τριφασικό μείγμα (200 mg) από υδροξυλιωμένες ρητίνες πολυστυρενίου-διβινυλοβενζολίου, Isolute ENV₁₈ και ανθρακικούς προσροφητές σε συμπολυμερή διβινυλοβενζολίου. Όλοι οι παραπάνω ονομάζονται POCIS-HLB, POCIS-WAX, POCIS-XAW, POCIS-ILL και POCIS-τριφασικό μείγμα, αντίστοιχα). Κάποιοι όμως από αυτούς ισχύουν μόνο για περιορισμένο εύρος των ιοντικών PFAS. Ο ρυθμός δειγματοληψίας επηρεάζεται από το σχεδιασμό του παθητικού δειγματολήπτη, τον τρόπο (μέσα)

πρόσληψης, από την ταχύτητα ροής του νερού/τις αναταράξεις, τη θερμοκρασία, το pH, τη διαλυμένη οργανική ύλη (DOM). (Foon Yin Lai et al.,2019)

Υπάρχουν βέβαια και οι απλούστεροι τρόποι δειγματοληψίας. Προκαθαρμένοι κάδοι ή από ανοξείδωτο χάλυβα χρησιμοποιούνται για τη συλλογή των PFAs. Η δειγματοληψία δειγμάτων πόσιμου νερού, επιφανειακών υδάτων και λυμάτων μ' αυτό τον τρόπο, είναι αρκετά εύκολη. Στην αγορά, με την εξέλιξη της τεχνολογίας, διατίθενται διάφοροι αυτοδειγματολήπτες, όπως ο Liquiport 2010 CSP44 από την Endress και Hauser AG, Reinach, Ελβετία. Πρόσφατες καινοτομίες αναφέρουν τη χρήση οργανοπυριτικού προσροφητικού που συνδέεται με ένα πολυμερές αμίνης (πολυαιθυλενο-αμίνη, PEI) και με Cu^{2+} . Μ' αυτό τον τρόπο δεσμεύονται οι PFAS βραχείας αλυσίδας. Το σύμπλεγμα Cu^{2+} -PEI βοηθά στη μεγιστοποίηση των υδρόφοβων αλληλεπιδράσεων και αυτών της ανταλλαγής ιόντων, αυξάνοντας τη συγγένεια οπότε τα όρια ανίχνευσης φτάνουν σε επίπεδα $\text{LOD} < 70 \text{ ppt}$. (Abd Ur Rehman et al.,2023)

Δείγματα νερού λιμνών και ανοιχτών ωκεανών συλλέγονται και από πιο εξελεγμένα κυκλώματα, όπως ένα σύστημα μετρητή αγωγιμότητας - θερμοκρασίας - βάθους (CTD) εξοπλισμένο με στενούς, κυλινδρικούς, μακριούς, πλαστικούς σωλήνες (διατίθενται στο εμπόριο ως "φιαλίδια Niskin-X") με πώμα και στα δύο άκρα. Το βάθος από το οποίο συλλέγονται τα δείγματα ορίζεται κάθε φορά από το πρωτόκολλο δειγματοληψίας της κάθε μελέτης. Για τη συλλογή δειγμάτων από υπόγεια ύδατα, η πιο δημοφιλής τεχνική είναι το σκάψιμο τάφρων στο έδαφος. Συνήθως, δύο δείγματα συλλέγονται από τον ανώτερο υδροφόρο ορίζοντα, ενώ τουλάχιστον τρία δείγματα συλλέγονται από τον κατώτερο υδροφόρο ορίζοντα. Τα δείγματα συλλέγονται με τη χρήση απλών σωλήνων κενού. Ο όγκος δειγματοληψίας κυμαίνεται μεταξύ 0,1 και 2 λίτρων, ανάλογα με το είδος του νερού. (A. Androulakis et al.,2022)

Πάντοτε προηγείται ο έλεγχος των δελτίων δεδομένων ασφάλειας (SDS) των υλικών διότι μπορεί να υπάρξει αλλοίωση και αποκλείονται τα υλικά που φέρουν ενδείξεις «PFAs», «fluoro», «halo»(δηλαδή πολυτετραφθοροαιθυλένιο (PTFE), φθοριούχο αιθυλένιο-προπυλένιο (FEP), αιθυλενο τετραφθοροαιθυλένιο (ETFE), πολυαιθυλένιο χαμηλής πυκνότητας (LDPE), φθοριούχο πολυβινυλιδένιο (PVDF), υλικά με αδιάβροχες επιστρώσεις που περιέχουν PFAS). (ITRC,2023) Τα δοχεία πολυπροπυλενίου, δοχεία από πολυαιθυλένιο υψηλής πυκνότητας (HDPE) ή δοχεία που πληρούν τις απαιτήσεις QC προτείνονται και για τη μεταφορά των δειγμάτων. Προπλύνονται με μεθανόλη, αιθανόλη ή νερό. Όταν το δείγμα εξάγεται από τις φιάλες, ξεπλένονται καλά, για να αυξηθεί η

ανάκτηση και να αποφευχθεί ο ιοντισμός των PFAs που παρατηρείται κατά τη συνεκχύλιση με ανόργανα ιόντα. Το pH ρυθμίζεται στο 3 ή 4 με φορμικό (μυρμηκικό) οξύ, προς αποφυγή της ανάπτυξης βακτηρίων. Το χλώριο που μένει ως υπόλειμμα από το θαλασσινό νερό αφαιρείται με θειοθειικό νάτριο. (M.Zarebska et al.,2023, · A. Androulakis et al.,2022, · Nakayama et al.,2019) Κατά την αποθήκευση του δείγματος μπορούν να χρησιμοποιηθούν συντηρητικά όπως το Trisma®, οξικό αμμώνιο ή ακετονιτρίλιο (USEPA Method 537, Method 537.1). Η χρήση συντηρητικού απαιτείται για τα δείγματα πόσιμου νερού. Τα δείγματα μη πόσιμου νερού δεν απαιτούν χημικό συντηρητικό, εκτός εάν απαιτείται διαφορετικά από την εφαρμοζόμενη αναλυτική μέθοδο. Τα δείγματα κατά τη διάρκεια της αποστολής τους πρέπει να ψύχονται και να μην υπερβαίνει η θερμοκρασία τους 10°C κατά τις πρώτες 48 ώρες μετά τη συλλογή. Σε αυτήν ή πιο χαμηλή θερμοκρασία, παραλαμβάνονται τα δείγματα από το εργαστήριο και φυλάσσονται στους 6°C ή κάτω (4°C) μέχρι την εκχύλιση. Μπορούν να καταψυχθούν στους -20 °C. Οι διάφορες μέθοδοι διαφέρουν ως προς το χρόνο διατήρησης των δειγμάτων. Από τις δύο μεθόδους USEPA 537.1 και 533, η μέθοδος USEPA 537.1 απαιτεί η εκχύλιση των δειγμάτων να γίνει εντός 14 ημερών από τη συλλογή, ενώ η μέθοδος USEPA 533 εντός 28 ημερών. Ενδεικτικά μπορεί να αναφερθεί ο χρόνος των 30 ημερών για τη διατήρηση των δειγμάτων, από την εκχύλιση έως την ανάλυση τους. (M.Zarebska et al.,2023, · S. F. Nakayama et al.2019, · A. Androulakis et al.,2022, · ITRC,2023) Θα πρέπει τέλος να αναφερθούν τύποι συσκευών παθητικής δειγματοληψίας που εμφανίστηκαν ως καινοτομία στην δειγματοληψία.

Η πρώτη αφορά τους δειγματολήπτες χωρίς κάθαρση/παθητική «αρπαγή». Οι συσκευές αυτές λαμβάνουν το δείγμα νερού από επιφανειακά ή υπόγεια ύδατα, για ένα συγκεκριμένο χρονικό διάστημα, ενώ μόλις ληφθεί το δείγμα, ο δειγματολήπτης κλείνει και απομονώνει το δείγμα από τα γύρω υγρά. Ακολουθούνται και εδώ διάφορες στρατηγικές, όπως η διάχυση μέσω μεμβράνης ή λεπτού φιλμ, η διάχυση/προσρόφηση σε ένα προσροφητικό μέσο και/ή συλλογή ποσότητας νερού ως δείγμα. Η τεχνική αποτελεί οικονομική και αποτελεσματική εναλλακτική λύση σε σχέση με τη συμβατική δειγματοληψία των περιβαλλοντικών υδάτων καθώς η παθητική δειγματοληψία αυτού του είδους, οδηγεί σε μειωμένη απαιτούμενη εργασία, μειωμένο κόστος εξοπλισμού, προμηθειών (αντλίες, σωλήνες, κ.τ.λ.) και διάθεσης αποριμμάτων, άρα μια τελική μείωση στο κόστος 25 με 50%. Παράλληλα η σύγκρισή της με τις συμβατικές μεθόδους δείχνει από μελέτες, ότι είναι το ίδιο αποτελεσματική για όλες τις PFAs, είτε έχουν βραχεία

αλυσίδα, είτε μακριά. Μπορεί ακόμα, να χρησιμοποιηθεί στη δειγματοληψία των όμβριων υδάτων, όπου οι δειγματολήπτες τοποθετούνται πριν από καταιγίδες. (John Horst et al.,2022,· ITRC,2023) Ως καινοτομία εμφανίζονται και οι παθητικοί μετρητές ροής, PFM. Αποτελούν αυτόνομες διαπερατές μονάδες που εσωτερικά φέρουν ροφητές με υδρόφοβες και υδρόφιλες ομάδες. Συνήθως τοποθετούνται σε φρεάτια (υπόγεια ύδατα) για τον έλεγχο των ρύπων. Εκτίθενται στη ροή των υδάτων από αρκετές μέρες έως μερικές εβδομάδες και μετράται αθροιστικά ή η μέση χρονικά ποσότητα της ουσίας. Ένας παρόμοιος μετρητής, για τη μέτρηση της κάθετης ροής των ρύπων, τοποθετείται στις διεπιφάνειες υπόγειων-επιφανειακών υδάτων και είναι ο Sediment Bed Passive Flux Meter (SBPFM). Οι συσκευές αυτές φέρουν σχισμή από πολυβιλοχλωρίδιο (PVC) με διάμετρο μίας ίντσας και εσωτερικά περιέχουν διαπερατό μείγμα ροφητή/ιχνηθέτη. Οι μετρήσεις με αυτό το είδος των μετρητών, μπορεί να είναι επαναλαμβανόμενες αλλά η δειγματοληψία θα πρέπει να λαμβάνει χώρα από πολλές τοποθεσίες, για να εκτιμάται επαρκώς η παρουσία των PFAs σε μια περιοχή, λαμβάνοντας έτσι υπόψη τη γεωλογική ετερογένειά της και την αντίστοιχη κατανομή των ρύπων. John Horst et al.(2022)

3.2 Προ-επεξεργασία του δείγματος (εκχύλιση-καθαρισμός- συμπίκνωση)

Όταν πρόκειται να αναλυθούν περίπλοκα υλικά, θα πρέπει οι αναλύτες να διαχωρίζονται προηγουμένως από τη μήτρα του δείγματος. Η ανάκτηση των αναλυτών θα πρέπει να είναι ποσοτική, χωρίς απώλειες ή αποσύνθεση, η διαδικασία να είναι απλή, γρήγορη και οικονομική. Το τελικό διάλυμα του αναλύτη που θα προκύψει, θα πρέπει να είναι όσο γίνεται πυκνότερο έτσι ώστε να μη χρειάζεται περαιτέρω συμπίκνωση αλλά και να μη δημιουργούνται απόβλητα που θα πρέπει να απομακρυνθούν. Μπορεί ακόμα να χρειάζεται και αλλαγή του είδους της μήτρας του δείγματος. Η παραπάνω διαδικασίες είναι απαραίτητες για τη μείωση ή πλήρη εξάλειψη των πιθανών παρεμβολών και τη βελτίωση της ευαισθησίας της μεθόδου. Η δειγματοληψία και η προετοιμασία του δείγματος αντιπροσωπεύει συνήθως το 70- 90% του συνολικού χρόνου της ανάλυσης. Επομένως, καταβάλεται προσπάθεια για την ανάπτυξη αξιόπιστων διαδικασιών δειγματοληψίας/προετοιμασίας δειγμάτων με απλότητα στις λειτουργίες τους και στις συσκευές που χρησιμοποιούνται. (SCOOG et al., · Tadeusz Górecki et al.,2002, · Md Al

Amin et al.,2020) Σε σχέση με την εκχύλιση soxhlet που προτιμάται για την εκχύλιση σύνθετων περιβαλλοντικών, φαρμακευτικών, δειγμάτων τροφίμων ή πετρελαίου, χρησιμοποιώντας οργανικούς διαλύτες, υδρογονάνθρακες ή χλωριωμένα παράγωγα αλλά δεν πληροί τις παραπάνω προϋποθέσεις, η εκχύλιση στερεάς φάσης (SPE, solid-phase extraction) πληροί αρκετές από αυτές. (SCOOG et al.,· Md Al Amin et al.,2020,· Tadeusz Górecki et al.,2002, · Androulakakis et al., 2022) Η διάταξη της εκχύλισης στερεάς φάσης φέρει μεμβράνες ή μικρές στήλες κυλίνδρων συρίγγων μιας χρήσης, ή φύσιγγες. Η φάση που πραγματοποιεί την εκχύλιση αποτελείται από κονιοποιημένη πυριτία, καλυμμένη με μια οργανική υδρόφοβη ουσία που είναι χημικά συνδεδεμένη με αυτή και που μπορεί να είναι πολική, μέτρια πολική ή μη πολική. Τέτοιο συνηθισμένο υλικό πλήρωσης είναι πυριτία του τύπου C₁₈. Οι υδρόφοβες ενώσεις του δείγματος έλκονται με δυνάμεις Van der Waals από τις λειτουργικές ομάδες που συνδέονται στο υλικό πλήρωσης και απομακρύνονται από το υδατικό διάλυμα. (SCOOG et al.) Έτσι, οι περισσότερες μέθοδοι, όπως και οι μέθοδοι της USEPA, απαιτούν εκχύλιση στερεάς φάσης (SPE). Κάποιες φορές επιβάλλονται και επιπλέον διαδικασίες καθαρισμού για να εξαλειφθούν φαινόμενα παρεμβολής της μήτρας (για παράδειγμα, χολικά άλατα, ή οργανικές ουσίες) όπως συμβαίνει στις μεθόδους USEPA Draft 1633 και DOD AFFF01. Η μέθοδος USEPA Draft Method 1633 χρησιμοποιεί βήματα καθαρισμού με άνθρακα για την εξάλειψη των παρεμβολών της μήτρας. Εφαρμόζεται σε υπόγεια ύδατα, λύματα, επιφανειακά ύδατα και στραγγίσματα χωματερής. Γενικά οι μέθοδοι έχουν τις δικές τους απαιτήσεις και περιορισμούς, αλλά πάντα θα πρέπει να λαμβάνεται πρόνοια προς αποφυγή της μόλυνσης του δείγματος κατά την προετοιμασία και την εκχύλιση, λόγω των πολύ χαμηλών ορίων ποσοτικού προσδιορισμού και ανίχνευσης. Η SPE χρησιμοποιεί διάφορους ροφητές (κυρίως πολυμερή ασθενούς ανιονικού εναλλάκτη, φυσικά ροφητικά και συνδυασμούς διαφορετικών ροφητών). Χρησιμοποιούνται πολύ οι ανιονικοί ροφητές ανταλλαγής, γεγονός που συνδέεται με τη φύση των ενώσεων αυτών. Είναι όξινες καθώς η χαρακτηριστική τους ομάδα είναι συνήθως η σουλφονική ή η καρβοξυλική και βρίσκονται σε ιοντική μορφή (ανιόντα). Οι ιοντοανταλλακτικοί ροφητές είναι ιδανική επιλογή για την εκχύλισή τους. Δεν αποκλείονται όμως και κατιονικές ή αμφι-ιοντικές καταστάσεις στις PFAs που είναι επίσης κοινές. (Gabriel Jiménez-Skrzypek et al.,2023) Άλλοι πολυμερείς ροφητές περιλαμβάνουν την υδρόφιλη N-βινυλο πυρρολιδόνη και το λιπόφιλο πολυμερές διβινυλο βενζόλιο (HLB) ενώ λιγότερο συχνά χρησιμοποιείται το φυσίγγιο με κάρβουνο από μπαμπού, Sep-Pak Vac C18 ή

Enviro-Clean CUCARB D. (M. Zarebska et al.,2023) Τυποποιημένα φυσίγγια εκχύλισης είναι φυσίγγια OASIS WAX , Strata X-AW, φυσίγγια OASIS HLB, SPE (OASIS PRiME HLB), φυσίγγια με ροφητή C18, φυσίγγια HC-C18, WAX, ENVI-Carb. Τα φυσίγγια της σειράς HLB ή Strata-X (Phenomenex, Torrance, CA, USA) χρησιμοποιούνται ευρέως στη στοχευμένη, πολύ-ταξική, ανάλυση PFAS. Η μεθανόλη χρησιμοποιείται συχνά ως διαλύτης έκλουσης. Τα Oasis WAX (Waters, Inc.) και το Strata X-AW(Phenomenex) χρησιμοποιούνται σε δείγματα νερού για ανάλυση PFAS υψηλής απόδοσης. Για πολύ μολυσμένα δείγματα, όπως μήτρες λυμάτων και λάσπης, μπορεί να εφαρμοστεί ένα πρόσθετο βήμα καθαρισμού με ENVI-Carb, μετά την εκχύλιση SPE. Μπορεί η εκχύλιση να γίνεται και υπό την επεξεργασία υπερήχων. (Gabriel Jiménez-Skrzypek et al.,2023, · Md Al Amin et al.,2020, · Androulakis et al., 2022) Χρησιμοποιούνται επίσης συσκευές εκχύλισης για την SPE όπως η HORIZON SPE-DEX 4790 (HPIA) καθώς και αυτοματοποιημένα προγράμματα εξαγωγής, για τη συγκέντρωση των PFAs, όπως το Atlantic HLB-M Disk εξοπλισμένου με βάση δίσκου 47 mm. Παρατηρούνται ότι τα φυσίγγια HLB εμφανίζουν χαμηλότερα επίπεδα παρεμποδίσεων και υψηλότερες ανακτήσεις για τις PFAS. (Kelsey Ng et al.,2022)

Ως πρώτο στάδιο επεξεργασίας του δείγματος πριν την εκχύλιση μπορεί να εφαρμοστεί η διήθηση ή η διπλή διήθηση. Για το σκοπό αυτό χρησιμοποιούνται μεμβράνες κυτταρίνης με φίλτρα από νάιλον (NY) ή από μικροΐνες γυαλιού (GF, GF/A, GF/F, GF/C). Μπορεί στο στάδιο αυτό να χρησιμοποιηθεί και φυγοκέντρωση. (M.Zarebska et al.,2023, · Md Al Amin et al.,2020) Επίσης, μπορεί να εφαρμοστεί προκαταρκτικά και η εκχύλιση Soxhelt, όπως γίνεται στις μεθόδους XAD και PUF, με οργανικούς διαλύτες, τη μεθανόλη και το διχλωρομεθάνιο, για την εξαγωγή αναλυτών από δίσκους SIP . Έχουν χρησιμοποιηθεί επίσης η ακετόνη και ο πετρελαϊκός αιθέρας.

Στις αναλύσεις χρησιμοποιούνται ακόμα η μικροεκχύλιση στερεάς φάσης (SPME), η μικροεκχύλιση διασποράς υγρού-υγρού (DLLME), η μικροεκχύλιση υγρού-υγρού υποβοηθούμενη από στροβιλισμό (VALLME), η εκχύλιση υγρού-υγρού (LLE), η εκχύλιση ζεύγους ιόντων (IPE), η εκχύλιση στερεού-υγρού (SLE), η μικροεκχύλιση πολλαπλών μονολιθικών ινών στερεάς φάσης (MMF-SPME), καθώς και άλλες τεχνικές. (Gabriel Jiménez-Skrzypek et al.,2023, · M.Zarebska et al.,2023, · Nakayama et al.,2019, · Md Al Amin et al.,2020, · Androulakis et al., 2022, · Kamrun Nahar et al.,2023)

Η μέθοδος H DLLME εκχυλίζει ενώσεις των PFAS από δείγματα νερού και βασίζεται σε αλληλεπιδράσεις φθορίου-φθορίου. Η υπερφθορο-τριτ-βουτανόλη χρησιμοποιείται ως

διαλύτης εκχύλισης και το ακετονιτρίλιο για τη διασπορά του διαλύτη. Διακρίνεται για την απλότητα, την οικονομία, δεν είναι χρονοβόρα και επιτυγχάνει επαρκείς ανακτήσεις για μεσαίες και μακριές αλυσίδες PFAS. Δεν είναι κατάλληλη για τις PFAS βραχείας αλυσίδας καθώς διαπιστώθηκε χαμηλή ανάκτηση. (Md Al Amin et al., 2020) Οι τελευταίες προσεγγίσεις στη DLLME χρησιμοποιούν λιγότερο διαλύτη εκχύλισης και επιτυγχάνουν σχετικά χαμηλά όρια ανίχνευσης ($0,6-8,7 \text{ ng.L}^{-1}$ για δείγματα νερού και ούρων). Εξέλιξη της μπορεί να θεωρηθεί η παραλλαγή της LLE, η μικροεκχύλιση υγρού-υγρού υποβοηθούμενη από στροβιλισμό (VALLME) που χρησιμοποιεί έναν αναμικτήρα στροβιλισμού αντί για τον διαλύτη διασποράς, μια απλούστερη εναλλακτική λύση για τα δύο διαφορετικά συστήματα διαλυτών, που χρησιμοποιούνται στις παραδοσιακές μεθόδους DLLME. Εφαρμόστηκε για αναλύσεις «παλαιού» τύπου υπερφθορο-αλκυλοσουλφονικών οξέων (PFSA) και υπερφθορο-αλκανοσουλφοναμιδίων (FASA) (σε θαλασσινό νερό), καθώς και για τον προσδιορισμό PFOS σε δείγματα νερού βρύσης, ποταμού και πηγαδιών. (Androulakis et al., 2022) Η εκχύλιση VALLME είναι εκχύλιση με βάση διαλύτη (SBE), απαιτεί 35ml δείγματος και 100 L διαλύτη και είναι φιλική προς το περιβάλλον. Παρόμοια μέθοδος (SBE) αποτελεί η μικροεκχύλιση διασποράς υγρού-υγρού με τη βοήθεια υπερήχων που βασίζεται στη στερεοποίηση μιας «επιπλέουσας» οργανικής σταγόνας (UA-DLLME-SFO). Παρά τα πλεονεκτήματά της είναι αποτελεσματική στην εκχύλιση λιγότερο υδρόφοβων PFAS (C4-C6) με μικρές ανακτήσεις. (M.Zarebska et al., 2023) Η μικροεκχύλιση πολλαπλών μονολιθικών ινών στερεάς φάσης (MMF-SPME) αποτελεί παραλλαγή της μικροεκχύλισης στερεάς φάσης (SPME). Χρησιμοποιεί ένα προσροφητικό βασισμένο σε μονόλιθο και δημιουργεί ανταλλαγή ανιόντων καθώς και φθοροφιλικές αλληλεπιδράσεις. Απαιτείται μόνο 20ml δείγματος νερού. Ανήκει στο είδος της εκχύλισης με βάση προσροφητικό (ABE), η οποία γενικά έχει χαμηλότερη κατανάλωση οργανικού διαλύτη και ευρύ φάσμα ροφητών. (Androulakis et al., 2022, · M.Zarebska et al., 2023) Η προσέγγιση άμεσης έγχυσης (DI) του δείγματος για στοχευμένη ανάλυση PFAS διαφόρων δειγμάτων νερού, συμπεριλαμβανομένων πόσιμου νερού, υπόγειων υδάτων, ποταμών, λιμνών και λυμάτων, έχει αναφερθεί και έχει ικανοποιητική ευαισθησία. (Androulakis et al., 2022) Δεν απαιτεί καθαρισμό και κατεργασία και οι παρεμβολές υποβάλλονται και αυτές στην ανάλυση με χρωματογραφία. Η SPE μπορεί να διασυνδεθεί με την υγρή χρωματογραφία (LC-MS/MS) όπου το δείγμα περιορίζεται στα 10ml και αποφεύγονται στάδια έκλουσης, συμπύκνωσης, διάλυσης όπου υπάρχει κίνδυνος μόλυνσεων. (M.Zarebska et al., 2023)

Οι ιδιότητες της συγγένειας με πρωτεΐνη αποτελούν μηχανισμό εκχύλισης, ο οποίος αύξησε σημαντικά την εκλεκτικότητα για τις PFAS. Τέτοια πρωτεΐνη είναι η αλβουμίνη ορού των βοοειδών (BSA) που εκχυλίζει PFAS από υδατικά δείγματα, οι οποίες μετά την επίδραση MeOH, αναλύονται με χρωματογραφία. Άλλη μέθοδος, δημιουργεί επί τόπου μικροφυσαλίδες H₂, με ηλεκτροχημική αναγωγή του νερού χρησιμοποιώντας πορώδες ηλεκτρόδιο αφρού Ni. Οι φυσαλίδες από H₂ μπορούν να παρασύρουν PFAS καθώς ανεβαίνουν μέσα από το νερό, που περιέχει PFAS χαμηλής συγκέντρωσης, προσομοιώνοντας τις φυσαλίδες αερίου στον ωκεανό που μπορούν να μεταφέρουν επιφανειοδραστικό υλικό, στη διεπαφάνεια αέρα-ωκεανού. Όταν αυτές οι φυσαλίδες H₂ φτάνουν στην επιφάνεια του νερού, σπάνε και παράγουν σταγονίδια αερολύματος που είναι εμπλουτισμένα σε PFAS. (Androulakakis et al., 2022)

Μπορούν να χρησιμοποιηθούν μεταλλο-οργανικά λπαίσια, MOFs, ιοντικά υγρά, μοριακά αποτυπωμένα πολυμερή (MIPs), ευτηκτικοί διαλύτες, ανθρακούχα υλικά. Ανθεκτικά στο νερό, MOFs είναι τα: ZIF-8, UiO-66, MIL88-A και Tb₂(BDC)₃ που χρησιμοποιούνται, για την ταχεία προσυγκέντρωση των PFOA στο νερό και την άμεση ανάλυση με φασματομετρία μάζας (και με ιονισμό νανοηλεκτροψεκασμού). (Androulakakis et al., 2022, · Gabriel Jiménez-Skrzypek et al., 2023) Άλλη τεχνική είναι η εκχύλιση με ράβδο ανάδευσης (SBSE). Οι ράβδοι ανάδευσης μπορεί να είναι επικαλυμμένες με εμπορικά διαθέσιμη σιλικόνη τροποποιημένη με αιθυλενογλυκόλη (EG-silicone) και πολυδιμεθυλοσιλοξάνιο (PDMS). Αποτελεσματική είναι και η επικάλυψη με μονόλιθο πολυ(1-βινυλο ιμιδαζόλη-αιθυλενογλυκόλη διμεθακρυλικό) (poly(VI-EDMA)).

Μία μέθοδος με τα παραπάνω επιθυμητά πλεονεκτήματα για το νερό βρύσης είναι η ICECLES (συγκέντρωση πάγου σε σύνδεση με τον εκχυλιστικό αναδευτήρα) που συνδυάζει την προηγούμενη τεχνική, SBSE με λυοφιλίωση. (M.Zarebska et al., 2023) Όταν γίνεται προσδιορισμός των PFAS με χρήση τεχνολογιών που βασίζονται σε αισθητήρες στον τόπο δειγματοληψίας, απαιτείται επίσης εκχύλιση για την απομάκρυνση των διάφορων ρυπαντών. Τέτοιοι ρυπαντές είναι τα ανιόντα επιφανειοδραστικών όπως το αιθυλενοδιαμινοτετραοξικό οξύ (EDTA), το δωδεκυλοθειικό νάτριο (SDS), το δωδεκυλο βενζολοσουλφονικό νάτριο (SDBS) και μεταλλικά κατιόντα όπως Ca²⁺, Mg²⁺, F⁻ και Cl⁻. Μπορούν να παρεμποδίσουν τη δημιουργία σήματος στους ανιχνευτές και γενικότερα επηρεάζουν την εκλεκτικότητα του αισθητήρα με αποτέλεσμα διφορούμενα αποτελέσματα ή ψευδώς αρνητικά. Η εκχύλιση στερεάς φάσης (SPE), υγρού-υγρού (LLE) και στερεού-υγρού (SLE) μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την προσυγκέντρωση

των αναλυτών και τη μείωση της επίδρασης των παρεμβολών, πριν από τον ποσοτικό προσδιορισμό των PFAS. (Kamngrun Nahar et al.,2023)

3.3 Αναλυτικές τεχνικές προσδιορισμού

3.3.1 Χρωματογραφικές τεχνικές

Η χρωματογραφία καθώς και η ηλεκτροφόρηση, χρησιμοποιούνται ως τεχνικές για το διαχωρισμό του αναλύτη από τις υπόλοιπες ουσίες του δείγματος, που «εν δυνάμει» αποτελούν παρεμποδιστές. Η χρωματογραφία αποτελεί πανίσχυρη τεχνική διαχωρισμού και παρουσιάζει ευρεία εφαρμογή σε πολλούς κλάδους της επιστήμης. (SCOOG et al.) Στην ανάλυση των PFAs, επιτρέπει το διαχωρισμό των συστατικών από το δεδομένο δείγμα εξέτασης, πριν από την ανίχνευση τους με τη φασματομετρία μάζας, MS. Με τη μέθοδο αυτή, πέρα από την εύρεση της σύνθεσης του δείγματος, λαμβάνονται και δεδομένα που επιτρέπουν την ταξινόμηση των ενώσεων αυτών. Παρέχονται έτσι, οι χρόνοι κατακράτησης των μεμονωμένων συστατικών που είναι ενδεικτικοί για τις φυσικοχημικές ιδιότητές τους, όπως η τάση των ατμών τους και οι συντελεστές κατανομής οκτανόλης- νερού (Kow). Από το χρόνο κατακράτησης, t_k και τη σχέση του $\log Kow$ ομόλογων κατηγοριών PFAS, πραγματοποιείται η ταξινόμηση τους. (Abd Ur Rehman et al.,2023) Οι αναλυτικές τεχνικές για τον προσδιορισμό των PFAS παρουσίασαν γρήγορη εξέλιξη από τότε που αναδείχθηκε η ανάγκη ανάλυσής τους. Αρχικά, οι ερευνητές εστίασαν κυρίως στον προσδιορισμό των PFOS και PFOA, καθώς αυτές ήταν οι πρώτες ενώσεις των PFAs που προκάλεσαν ανησυχία, ενώ αργότερα βέβαια εστίασαν και στις ενώσεις που χρησιμοποιούνταν ως εναλλακτικές αυτών. Ορισμένα εργαστήρια αναλύουν τακτικά σήμερα, έως και 50 PFAS σε μία μόνο αναλυτική δοκιμή. Οι σύγχρονες αναλυτικές διατάξεις έχουν τη δυνατότητα ανίχνευσης PFAs σε επίπεδο ppt. Όμως ταυτόχρονα αυξάνονται και οι παρεμβολές, που μπορεί να οδηγήσουν σε ενίσχυση ή καταστολή του αναλυτικού σήματος. Όσο πιο σύνθετη είναι η μήτρα του δείγματος τόσο περισσότερες είναι και οι παρεμβολές των οργανικών ουσιών. Επίσης, παίζει ρόλο η ποσότητα του δείγματος που προ-επεξεργάζεται, καθώς μπορεί να οδηγήσει σε χαμηλή ανάκτηση. (M.Zarebska et al.,2023)

Διάκριση αναλύσεων

Ενώ ο οργανισμός ITRC,(2023) διακρίνει τις αναλύσεις των PFAs σε ποσοτικές και ποιοτικές, θα μπορούσε να γίνει και διάκριση σύμφωνα με τις μελέτες των ομάδων επιστημόνων ανάλογα, σε «στοχευμένες» (TA,Target Analysis) και «μη στοχευμένες»

(NTA, Non Target Analysis). Οι πρώτες αναφέρονται στην περίπτωση που η ανάλυση έχει ως σκοπό την ανίχνευση και τον ποσοτικό προσδιορισμό ενώσεων, των οποίων η χημική ταυτότητα είναι ήδη γνωστή, δηλαδή προσδιορίζονται γνωστές ενώσεις (στόχοι) από τις PFAs. (R.A. Brase et al.,2021) Σ' αυτές τις αναλύσεις, για την ανίχνευση και τον ποσοτικό προσδιορισμό των PFAS σε περιβαλλοντικά δείγματα, χρησιμοποιούνται μέθοδοι με εξαιρετική ευαισθησία, καθώς και ειδικές αναλυτικές μέθοδοι. Αντίθετα, οι αναλύσεις χαρακτηρίζονται «μη στοχευμένες» όταν έχουν ως σκοπό την ανίχνευση και τον ποσοτικό προσδιορισμό ενώσεων για τις οποίες η χημική ταυτότητα δεν είναι γνωστή, δηλαδή πρόκειται για άγνωστες ενώσεις των PFAs, που μπορεί να υπάρχουν σε ένα δείγμα. Αυτές οι άγνωστες ουσίες, μπορεί να παράγονται σκόπιμα από τον άνθρωπο, ή να αποτελούν προϊόντα μετασχηματισμού των PFAS που καταλήγουν στο περιβάλλον. Ο αυξανόμενος αριθμός τόσο των «παλαιών» όσο και των «αναδυόμενων» PFAS στη σύγχρονη κοινωνία, παίζει σημαντικό ρόλο στο πλήθος των άγνωστων ενώσεων. Αναπτύχθηκαν οι ανάλογες τεχνικές για την ανακάλυψη αυτών των άγνωστων PFAs ή ακόμα και των «ύποπτων» ενώσεων, δηλαδή πιθανών ενώσεων. Οι άγνωστες ενώσεις των PFAs που υπάρχουν στο δείγμα δε λαμβάνονται υπόψη, όταν πραγματοποιείται στοχευμένη ανάλυση, καθώς συλλέγονται δεδομένα για το προκαθορισμένο επιθυμητό σύνολο των γνωστών PFAS από τους επιστήμονες, που συνήθως αφορά 20 με 40 αναλύτες. (M.Zarebska et al.,2023, Androulakis et al.,2022)

3.3.1.1 Μέθοδοι για «στοχευμένες» αναλύσεις

Ιστορικά θα μπορούσαμε αρχικά, να αναφέρουμε την καταγραφή των αναλυτικών μεθόδων από τους Jahnke et al.,2008, καλύπτοντας τα έτη από το 1999 μέχρι τις αρχές του 2008, σε διάφορα περιβαλλοντικά μέσα, συμπεριλαμβανομένων και των δειγμάτων από τα ύδατα και τον αέρα. Στις υδατικές μήτρες υπάγονταν τα υπόγεια και επιφανειακά ύδατα, νερά από κατακρήμνιση (π.χ. βροχής), καθώς και νερά από λύματα σε μονάδες επεξεργασίας λυμάτων (STP). Τα δείγματα αέρα προέρχονταν από εσωτερικούς χώρους, τον αέρα του περιβάλλοντος και τα αερομεταφερόμενα σωματίδια του. Η προτιμώμενη ενόργανη μέθοδος για τον προσδιορισμό ιοντικών PFAS (όπως τα PFSA και PFCA) ήταν η υγρή χρωματογραφία υψηλής απόδοσης σε συνδυασμό με διαδοχική τετράπολη φασματομετρία μάζας που εφαρμόζει ως ιονισμό αρνητικό ηλεκτροψεκασμό (HPLC/(-)ESI-MS/MS). Σε κάποιες περιπτώσεις, χρησιμοποιήθηκε φασματομετρία μάζας, MS απλού σταδίου, ενώ ορισμένες ερευνητικές ομάδες χρησιμοποίησαν φασματομετρία

μάζας υψηλής απόδοσης χρόνου-πτήσης (ToF-HRMS). Μάλιστα, συγκρίθηκαν τρεις χαρακτηριστικοί τύποι φασματομετρίας μάζας υψηλής απόδοσης για την ανάλυση των PFAS, η ιονοπαγίδα MS(/MS), η ToF-HRMS και η τετράπολη MS(/MS). Βρέθηκε ότι η ToF-HRMS αποτελούσε την ανώτερη μεθοδολογία, συνδυάζοντας υψηλή εκλεκτικότητα και βέλτιστη ευαισθησία. Ο τύπος όμως αυτός του οργάνου γενικά δεν απαντάται συχνά στα αναλυτικά εργαστήρια και έτσι στην πράξη η τετράπολη MS/MS χρησιμοποιήθηκε και χρησιμοποιείται πιο συχνά. Κάποιες ιοντικές PFAS όπως τα PFCA μπορούσαν να τροποποιηθούν πρώτα, όπως αυτό μπορεί να εφαρμοστεί γενικά στη χρωματογραφία, δίνοντας παράγωγα και στη συνέχεια προσδιορίζονταν με αέρια χρωματογραφία. Αντίθετα, οι ουδέτερες PFAS προσδιορίζονταν συνήθως με αέρια χρωματογραφία, GC/MS, εφαρμόζοντας ως ιονισμό την κρούση ηλεκτρονίων (EI) είτε τον χημικό ιονισμό (CI). Ο πρώτος ιονισμός προσέφερε το πλεονέκτημα της εφαρμογής φασμάτων μάζας από βιβλιοθήκες, ενώ ο δεύτερος ήταν ο πιο ήπιος και ο πιο επιλεκτικός ιονισμός ως τεχνική, που έδειχνε συχνά το ψευδομοριακό ιόν $[M+H]^+$ ή το $[M-H]^-$, σε λειτουργία θετικού ή αρνητικού ιόντος, αντίστοιχα. Άλλες αναλυτικές διατάξεις για μετρήσεις των PFAS, περιλάμβαναν φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (^{19}F NMR) ή χρωματογραφία ιόντων καύσης (CIC). (A.Jahnke et al.,2008)

Στα σύγχρονα έτη, από τη σύγκριση του μεγάλου αριθμού πρόσφατων ερευνών, είναι φανερό ότι υπάρχει γενικός επιπολασμός της υγρής χρωματογραφίας, LC, ως προτιμώμενης χρωματογραφικής τεχνικής για τον προσδιορισμό αυτών των ενώσεων. Ειδικότερα προτιμάται η παραλλαγή της υγρής χρωματογραφίας με εξαιρετικά υψηλή απόδοση (UHPLC). Οι μέθοδοι της χρωματογραφίας συνδυάζονται με φασματομετρία μάζας ενός σταδίου (MS), ή διαδοχικών σταδίων (MS/MS). Συνήθως χρησιμοποιούν αρνητικό ιονισμό ηλεκτροψεκασμού (ESI) για αρνητικά φορτισμένες όξινες PFAS (είναι οι περισσότερες σε αριθμό, είτε πρόκειται για «παλαιές» είτε για «αναδυόμενες» PFAS, Androurakakis et al.,2022), ενώ εφαρμόζεται θετική λειτουργία ηλεκτροψεκασμού, για αμφι-ιονικές, ουδέτερες και κατιονικές PFAS. Η τεχνική αυτή γενικά, παρέχει πλεονεκτήματα όπως μεγάλη ευαισθησία και βελτιωμένη εκλεκτικότητα. (Gabriel Jimenez-Skrzypek et al.,2023) Επίσης, γενικά ως χρωματογραφικές τεχνικές στην ανάλυση PFAS, έχουν χρησιμοποιηθεί και η υγρή χρωματογραφία υπεραπόδοσης (UPLC), η υγρή χρωματογραφία τριχοειδούς (CLC), η micro-LC και η αέρια χρωματογραφία (GC). (Md Al Amin et al.,2020, · Gabriel Jimenez-Skrzypek et

al.,2023) Αξίζει να αναφερθούν ως σημαντικοί σταθμοί στην εξέλιξη της υγρής χρωματογραφίας ως τεχνικής, ότι αρχικά χρησιμοποιούνταν φθορισμός για την ανίχνευση, στη συνέχεια ανιχνευτής υπεριώδους ακτινοβολίας και με αυτόν τον τρόπο με την HPLC έγινε η ταυτοποίηση ενώσεων των PFAS με μακριά ($C > 8$) αλλά και με βραχεία αλυσίδα ($C < 8$), ενώ, τέλος η μεθοδολογία της LC-MS/MS (ανίχνευση με διαδοχική φασματομετρία μάζας) κατέστησε δυνατή την ανίχνευση των PFAS στα επίπεδα του ίχνους. (Md Al Amin et al.,2020)

Υδατικά δείγματα

Και για την ανάλυση των PFAs σε ύδατα εφαρμόζεται στοχευμένη ανάλυση (TA) χρησιμοποιώντας υγρή χρωματογραφία συνδυασμένη με (διαδοχική) φασματομετρία μάζας, LC-MS/MS και η προέλευση των δειγμάτων μπορεί να είναι το πόσιμο νερό, τα επιφανειακά ύδατα, τα υπόγεια, τα λύματα. Εάν χρησιμοποιηθεί η μέθοδος της UHPLC-MS/MS προτείνεται ιονισμός με χημικό ιονισμό ατμοσφαιρικής πίεσης (APCI) ή με φωτοϊονισμό ατμοσφαιρικής πίεσης (APPI), που σε σχέση με τον ηλεκτροψεκασμό (ESI), παρουσιάζουν πλεονεκτήματα όπως η απουσία των ιόντων προσθήκης και ευκολία στη λειτουργία της MRM (παρακολούθηση πολλαπλών αντιδράσεων). Όμως ο ηλεκτροψεκασμός (ESI), χρησιμοποιείται περισσότερο στις αναλύσεις. Κατά τη στοχευμένη ανάλυση, μπορεί να προσδιοριστούν ταυτόχρονα έως και 50 PFAs σε μία μόνο ανάλυση. Πέρα από τον προσδιορισμό του λόγου m/z και του χρόνου κατακράτησής τους, η ταυτοποίηση των ενώσεων βασίζεται στη βοήθεια χημικών προτύπων αλλά και ισοτοπικά επισημασμένων προτύπων ($^{13}C_x$, $^{18}O_x$, $^{15}N_x$ ανάλογα με τις κατηγορίες των PFAs). Συνήθως το φασματόμετρο MS είναι τριπλό τετράπολο και με δύο μεταβάσεις λειτουργίας παρακολούθησης πολλαπλών αντιδράσεων (MRM). Σε περίπτωση που η διάταξη MS/MS είναι χαμηλής ανάλυσης τότε οι παρεμβολές είναι σημαντικές. (M.Zarebska et al.,2023) Οι Androulakis et al.,2022 διατείνονται ότι η ενδεδειγμένη μέθοδος που χρησιμοποιείται και ως «πρότυπο», στην ενόργανη ανάλυση των PFAS σε ύδατα με στοχευμένη ανάλυση, παραμένει η HPLC-MS/MS (υγρή χρωματογραφία υψηλής απόδοσης συζευγμένη με διαδοχική φασματομετρία μάζας). Σε κάποιες όμως περιπτώσεις, για ποσοτικές και ποιοτικές αναλύσεις, χρησιμοποιείται η φασματομετρία μάζας υψηλής ανάλυσης, HRMS, όπως είναι η παγίδα ιόντων (orbitrap) ή η φασματομετρία μάζας χρόνου-πτήσης, (ToF)-MS. Η μεθοδολογία της HRMS (όπως παγίδα ιόντων (ή orbitrap) , τετράπολο χρόνου-πτήσης (Q-ToF), χρησιμοποιείται ίσως

περισσότερο για ερευνητικούς σκοπούς από επιστήμονες στα εργαστήρια και άρα δεν είναι η τεχνική που χρησιμοποιείται ευρέως. Παρουσιάζει βέβαια, ως τεχνική, υψηλή εκλεκτικότητα, έχει ικανότητα διάκρισης των ενώσεων που παρεμβάλλουν και απουσιάζουν τα ψευδώς θετικά αποτελέσματα από την ανάλυση. Μάλιστα όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως από τη σύγκριση των τριών χαρακτηριστικών μεθοδολογιών, του τετράπολου MS/MS, της παγίδας ιόντων και της φασματομετρίας μάζας χρόνου-πτήσης, ανώτερη αποδείχθηκε η Q-ToF, αλλά δεν χρησιμοποιείται αρκετά στην πράξη ενώ προτιμάται περισσότερο η τετράπολη MS/MS. Συμπληρωματικά μπορεί να αναφερθεί και η πληροφορία, ότι όταν ειδικά στην MS/MS χρησιμοποιείται μόνο μία μετάβαση MRM, τα όργανα Q-ToF είναι καλύτερα συγκριτικά με αυτά των παγίδων από την άποψη ότι δεν παρατηρείται απώλεια μάζας και είναι γρήγορη η απόκτηση δεδομένων. (A. Jahnke et al.,2008, · M.Zarebska et al.,2023)

Μία άλλη τεχνική, εκτός από τις χρωματογραφικές τεχνικές, που εφαρμόζεται στον προσδιορισμό των ιοντισμένων και πολικών PFAS, είναι αυτή της τριχοειδούς ηλεκτροφόρησης, (CE). (Gabriel Jimenez-Skrzypek et al.,2023, · Md Al Amin et al.,2020) Κατά την τριχοειδή ηλεκτροφόρηση εφαρμόζεται ψηλό δυναμικό μέσα από τα άκρα ενός τριχοειδούς σωλήνα που γεμίζεται με το δείγμα και ο διαχωρισμός των αναλυόμενων ουσιών γίνεται με βάση τον λόγο της μάζας προς το φορτίο τους. Η τεχνική αυτή παρουσιάζει μειονέκτημα ως προς τα κατώτερα όρια ανίχνευσης (LOD). Επίσης οι δημοσιεύσεις που χρησιμοποίησαν την CE στο παρελθόν για τον προσδιορισμό των PFAS ήταν πολύ περιορισμένες και κατά συνέπεια ο αριθμός των μελετημένων ενώσεων ήταν μικρός. Επειδή δεν υπάρχει σημαντικός αριθμός και πρόσφατων δημοσιεύσεων που να αναφέρονται στη χρήση των τεχνικών CE, παρόλο που βελτιώσεις και καινοτομίες στην ανάλυση αναπτύσσονται συνεχώς, σημαίνει ότι αυτές είναι ακόμα πολύ πίσω σε σχέση με την ανάλυση που χρησιμοποιεί χρωματογραφικές τεχνικές, LC ή GC. Ένα παράδειγμα εφαρμογής της είναι για τον έλεγχο των ρύπων στο πόσιμο νερό και μάλιστα χωρίς προεπεξεργασία του δείγματος. Έτσι οι Hocker et al. προσδιόρισαν δύο ενώσεις από τις PFAS (υπερθορο-οκτανο καρβοξυλικό οξύ, PFOA και υπερφθορο-οκτανο σουλφοναμίδιο, FOSA), μεταξύ άλλων ρύπων, στο πόσιμο νερό μέσω της CE-MS και ως ηλεκτρολύτη χρησιμοποίησαν οξικό οξύ 10% με ισοπροπανόλη 10%. Η μέθοδος αυτή πέτυχε χαμηλά LOQ (0,04–0,4 µg/L). (Gabriel Jimenez-Skrzypek et al.,2023) Για την άμεση και γρήγορη ανίχνευση και τον ποσοτικό προσδιορισμό των PFOA με φασματομετρία μάζας, αναφέρθηκε η ανάπτυξη μέταλλο-οργανικού ανιχνευτή

(framework, MOF). Οι ανιχνευτές που λειτουργούν με MOF μπορούν δυνητικά να χρησιμοποιηθούν για τον γρήγορο (<5 λεπτά) και ευαίσθητο ποσοτικό προσδιορισμό και των μορίων, που μοιάζουν με PFOA όπως οι GenX και ADONA, στα υδατικά δείγματα από το περιβάλλον (π.χ. νερό της βρύσης, νερό βροχής, και θαλασσινό νερό). Δεν απαιτείται προετοιμασία του δείγματος και τα επίπεδα ανίχνευσης είναι χαμηλότερα των ng. L^{-1} . (Androulakis et al.,2022)

Νεότερες προσεγγίσεις μέτρησης εφαρμόζουν τεχνικές αυτόματης εκχύλισης και εμπλουτισμού για πτητικές ουσίες από το πόσιμο νερό, με εφαρμογή της GC-ToF-MS. Η πλατφόρμα εκχύλισης και εμπλουτισμού ήταν η Centri ενώ οι ενώσεις αυτές των PFAs είναι συνήθως προβληματικές κατά την ανάλυση με υγρή χρωματογραφία υψηλής απόδοσης (HPLC) και επιδέχονται την αέρια χρωματογραφία (GC). (Pittcon,2024)

Στον **πίνακα** του παραρτήματος Β παρέχονται οι πιο συχνά χρησιμοποιούμενες αναλυτικές μέθοδοι στον προσδιορισμό των PFAs σε υδατικά δείγματα.

Δείγματα αέρα

Δύο κυρίως οικογένειες των PFAs απαντώνται σε μεγάλο ποσοστό, στα δείγματα αέρα, τα υπερθορο-αλκυλικά οξέα (PFAAs, ιοντικά αλλά και διπολικά) καθώς και οι ουδέτερες φθορο-τελομερείς αλκοόλες (FTOHs). Οι οικογένειες αυτές, είναι εξαιρετικά ασταθείς και γι' αυτό βρίσκουν εύκολα το δρόμο προς την αερομεταφερόμενη ύλη. Έχουν εντοπιστεί επίσης και υπερθορο-αλκανο σουλφοναμιδο-αιθανόλες (FASEs) και τα υπερθορο-αλκανο-σουλφοναμίδια (FASAs). (Androulakis et al.,2022, · M.Zarebska et al.,2023, · S. F. Nakayama et al.2019) Η επιλογή της μεθόδου χρωματογραφίας για την ανάλυση των PFAS σε δείγματα αέρα, εξαρτάται και εδώ από τη φύση τους. Οι ιοντικές ενώσεις των PFAS αναλύονται με LC όπως αναπτύχθηκε παραπάνω, ενώ οι πτητικές/ημι-πτητικές και ουδέτερες, μέσω αέριας χρωματογραφίας, GC, διότι δεν διαθέτουν τις ομάδες που μπορούν να ιοντιστούν, όπως είναι οι καρβοξυλικές ή οι σουλφονικές και δεν μπορούν να αναλυθούν με επαρκή ευαισθησία χρησιμοποιώντας LC-MS/MS. Τέτοιες ενώσεις είναι οι φθοροτελομερείς αλκοόλες (FTOHs). (Gabriel Jimenez-Skrzypek et al.,2023, · Md Al Amin et al.,2020, · R. A. Brase et al.,2021) Έτσι, αφού συλλεχθούν τα δείγματα από τον αέρα, αναλύονται είτε με το συνδυασμό αέριας χρωματογραφίας με φασματομετρία μάζας (GC-MS) είτε με υγρή χρωματογραφία σε συνδυασμό με διαδοχική φασματομετρία μάζας (LC-MS/MS). Η πρώτη μεθοδολογία (GC-MS), που προσδιορίζει

ουδέτερες ενώσεις των PFAS, χρησιμοποιεί ιονισμό ηλεκτρονίων (EI) ή, σε κάποιες περιπτώσεις, χημικό ιονισμό (CI) με επιλεγμένη λειτουργία παρακολούθησης ιόντων (SIM). Η δεύτερη μεθοδολογία της υγρής χρωματογραφίας για τις ιοντικές ενώσεις των PFAS στα δείγματα του αέρα, αναφέρεται κυρίως στην ανάλυση με HPLC-MS/MS και χρήση αρνητικού ηλεκτροψεκασμού (ESI-), ως ιονισμό. (Androulakis et al.,2022, · R. A. Brase et al.,2021) Θα πρέπει να αναφερθεί ότι στην ανάλυση των FTOHs, πέρα από την αέρια χρωματογραφία-φασματομετρία μάζας (GC-MS) με ιονισμό ηλεκτρονίων ή με χημικό ιονισμό, μπορεί να εφαρμοστεί και απευθείας ανάλυση με χρήση χημικού ιονισμού με τη φασματομετρία μάζας MS ή προετοιμασία με παράγωγα dansyl (5-(dimethyl-amino)naphthalene-1-sulfonyl, DNS) ακολουθούμενη από LC-MS/MS. Επίσης, οι μεταβολίτες των PFAS που περιέχουν αλδεΐδη και κετόνη συχνά παραγωγοποιούνται, χρησιμοποιώντας 2,4-δινιτροφαινυλδραζίνη, ώστε να ενισχυθεί ο ιοντισμός στην ανάλυση με LC-MS/MS. Αυτό όπως έχει αναφερθεί και προηγουμένως, εφαρμόζεται πολλές φορές ως μεθοδολογία στη χρωματογραφία πριν γίνει η ανάλυση των ενώσεων. (R. A. Brase et al.,2021) Γενικά, οι μεθοδολογίες της GC (που περιλαμβάνουν τα όργανα, τις πηγές, τους ανιχνευτές και τα όρια της, LOD) στοχεύουν κυρίως στην ανάλυση των πτητικών, ημι-πτητικών, ουδέτερων PFAS, οπότε περιορίζονται οι δυνατότητές της. Γι' αυτό, η ανάλυση με αέρια χρωματογραφία, GC των PFAS δεν είναι τόσο δημοφιλής όσο με την υγρή, LC. (Md Al Amin et al.,2020)

Όσον αφορά τους τύπους των στηλών που χρησιμοποιούνται για τον διαχωρισμό με LC, οι στήλες C18 προτιμούνται περισσότερο, ενώ σε ορισμένες εξαιρέσεις χρησιμοποιούνται οι στήλες C8, το φαινυλ-εξύλιο και το υπερφθοριωμένο φαινύλιο. Όσον αφορά τις διαστάσεις των στηλών, χρησιμοποιούνται διαφορετικά μήκη (50 έως 150 mm), εσωτερικές διαμέτροι (2,1–3 mm) και μεγέθη σωματιδίων (1,7–5,0 μm). Για την GC, κυρίως χρησιμοποιείται 6% κυανοπροπυλφαινυλ 94% διμεθυλ πολυσιλοξάνη (60 m x 0,25 mm, 1,4 μm). Η LC, εφαρμόζεται σε λειτουργία βαθμίδωσης ξεκινώντας γενικά με υψηλότερο ποσοστό υδατικής κινητής φάσης 75–100 % και προοδευτικά πραγματοποιείται μετάβαση σε υψηλότερο βαθμό οργανικής φάσης. Από τους οργανικούς διαλύτες που χρησιμοποιούνται, η μεθανόλη (MeOH) είναι η πιο κοινή ακολουθούμενη από το ακετονιτρίλιο (ACN), ενώ σε ορισμένες περιπτώσεις χρησιμοποιούνται μίγματα MeOH:νερό ή MeOH:ACN. Μπορούν να χρησιμοποιηθούν πρόσθετα για τη βελτίωση του διαχωρισμού και του προσδιορισμού, όπως μυρμηκικό αμμώνιο, οξικό αμμώνιο καθώς και άλλα όπως το μυρμηκικό οξύ, η 1-μεθυλοπυριδίνη και το υδροξείδιο του

αμμωνίου. Η επιλογή του χρησιμοποιούμενου πρόσθετου στοχεύει στην επίτευξη σταθερής δυναμικής ψεκασμού στον ιονισμό ηλεκτροψεκασμού για τη βελτίωση του ιονισμού. Οι ρυθμοί ροής κυμαίνονται από 0,05 έως 0,8 mL/min, με τις θερμοκρασίες του φούρνου να παίρνουν τιμές μεταξύ 25 και 50 °C. (Gabriel Jimenez-Skrzypek et al.,2023)

Όλες οι παραπάνω μέθοδοι, δεν αποτελούν πρότυπες μέθοδοι, δηλαδή δεν έχουν επικυρωθεί διεργαστηριακά. Η Υπηρεσία Προστασίας Περιβάλλοντος των Ηνωμένων Πολιτειών (USEPA) έχει αναπτύξει και επικυρώσει μια σειρά μεθόδων για την ανάλυση των PFAS χρησιμοποιώντας LC-MS/MS, ενώ η προετοιμασία των δειγμάτων γίνεται με εκχύλιση στερεάς φάσης. Ωστόσο, ορισμένες PFAS δεν επιδέχονται την τεχνική αυτή. (R. A. Brase et al.,2021) Τέτοιες τυποποιημένες αναλυτικές μέθοδοι που εισήγαγε η EPA και στοχεύουν συγκεκριμένες ενώσεις οικογενειών των PFAS για το πόσιμο νερό, είναι οι EPA 537, EPA 533 και EPA 537.1. Ενώ για τα επιφανειακά, υπόγεια ύδατα και λύματα η EPA SW-846. Ανάλογες μέθοδοι που εφαρμόζει ο Διεθνής Οργανισμός Τυποποίησης (ISO) για το μη φιλτραρισμένο πόσιμο νερό, τα υπόγεια και τα επιφανειακά ύδατα είναι η ISO 25101:2009 και για τα λύματα είναι η ISO 21675:2019.

Η Αμερικανική Εταιρεία Δοκιμής Υλικών (ASTM) έχει επίσης εισαγάγει παρόμοιες δοκιμές για το νερό, (όχι πόσιμο), τη λάσπη, τα λύματα. Οι μέθοδοι εξελίσσονται ως προς την προετοιμασία του δείγματος καθώς και τον αριθμό των προσδιοριζόμενων αναλυτών. (M.Zarebska et al.,2023,· Md Al Amin et al.,2020)

Για τις μεθόδους αυτές, γίνεται διεξοδικότερη αναφορά παρακάτω.

3.3.1.2 Μέθοδοι για «μη στοχευμένες» αναλύσεις

Υπάρχει ανάγκη πραγματοποίησης «μη στοχευμένων» αναλύσεων διότι πρέπει οι PFAs να προσδιορίζονται στο σύνολό τους. Οι μεθοδολογίες που χρησιμοποιούνται για «στοχευμένη» ανάλυση, καλύπτουν μόνο ένα μικρό μέρος των υφιστάμενων PFAS, ενώ δεν μπορούν να προσδιορίσουν τη συντριπτική πλειοψηφία των προδρόμων τους, που παραμένει ακόμα άγνωστη. (A. Androulakis et al.,2022)

3.3.1.2.1 Τεχνικές Φασματομετρίας μάζας υψηλής ανάλυσης

Ο προσδιορισμός άγνωστων PFAs γίνεται με τεχνικές φασματομετρίας μάζας υψηλής ανάλυσης, HRMS ή ακόμα και διαδοχικής HRMS. Τέτοιες τεχνικές αποτελούν η παγίδα ιόντων (η παραλλαγή της η orbitrap), η φασματομετρία μάζας χρόνου-πτήσης (ToF-MS), η φασματομετρία μάζας με κυκλοτρονικό συντονισμό ιόντων, μετασχηματισμού

Fourier (FTICR- MS). Έχει αναφερθεί και η μέθοδος θερμικής εκρόφησης Laser (Laser thermal desorption, LDTD) συνδεδεμένη με Orbitrap HRMS, καθώς και η τεχνική ιονισμού με ψεκασμό κώνου (3D-PCSI) με εκτύπωση 3D , χρησιμοποιώντας φασματομετρία μάζας με ιονισμό στο χώρο. Η χρήση της Orbitrap-MS επιτρέπει μετρήσεις υψηλής ακρίβειας και μεγάλης διακριτικής ικανότητας, καθώς και τη χρήση ισοτοπικών προτύπων. Κατά τον ίδιο τρόπο και τα όργανα Q-ToF επιτρέπουν τη σαφή αναγνώριση χημικών τύπων των PFAS . Η ευκρίνεια αυτή αφορά στην αναλογία μάζας προς το φορτίο των αναλυτών καθώς και των θραυσμάτων τους ($\leq \pm 0,001$ m/z). Γι' αυτό αυτές οι τεχνικές είναι οι πλέον προηγμένες στη μη στοχευμένη ανάλυση, NTA και στην ανάλυση ύποπτων ενώσεων, SSA (suspect screening analysis). (A. Androulakakis et al.,2022, · M.Zarebska et al.,2023, · Kamrun Nahar et al.,2023)

Η ταυτοποίηση των ενώσεων αυτών με τη φασματομετρία μάζας βασίζεται στην ανίχνευση των κορυφών που παρουσιάζουν χαρακτηριστικό έλλειμμα μάζας, οφειλόμενη στον αριθμό των ατόμων F που υπάρχουν. Επίσης, οι ομόλογες PFAS που διαφέρουν στο μήκος της αλυσίδας τους, μπορούν να ταυτοποιηθούν από κορυφές που διαφέρουν μεταξύ τους κατά το λόγο m/z 49,9968 (CF₂). Σύμφωνα με μια πρόσφατη ανασκόπηση (Xiao), πάνω από 400 νέες PFAS έχουν ανακαλυφθεί χρησιμοποιώντας τέτοιες προσεγγίσεις. Για παράδειγμα, για πρώτη φορά με αυτό τον τρόπο ταυτοποιήθηκε η παρουσία της εναλλακτικής ένωσης του PFOA, το διμερές οξύ εξαφθοροπροπυλενοξειδίου (HFPO-DA, γνωστό με την εμπορική του ονομασία GenX) καθώς και αρκετών άλλων νέων PFAS στα επιφανειακά ύδατα των ΗΠΑ χρησιμοποιώντας φασματομετρία μάζας υψηλής ανάλυσης χρόνου πτήσης (MS-ToF). Η ένωση HFPO-DA αποτέλεσε μετά την ταυτοποίησή της, αναλύτη με πολύ μεγάλο ενδιαφέρον, που μπορούσε πλέον να προσδιοριστεί από τους επιστήμονες με στοχευμένες αναλύσεις. (R. A. Brase et al.,2021)

Αυτή η πρακτική εφαρμόζεται γενικά, δηλαδή όταν καταγράφεται κάποιος καινούργιος μοριακός τύπος, τότε μπορεί πλέον να συμπεριληφθεί σε φασματική βιβλιοθήκη ώστε να χρησιμοποιείται στις μελλοντικές αναλύσεις. (Abd Ur Rehman et al.,2023) Η ένωση HFPO-DA συμπεριλαμβάνεται επίσης στις ενώσεις των PFAS που προσδιορίζονται στο πόσιμο νερό με τις πρόσφατες μεθόδους EPA 537.1 και 533. (R. A. Brase et al.,2021) Βέβαια πέρα από την παραπάνω ένωση, πρόσφατα περισσότερες από 950 άγνωστες PFAS, αγνοώντας τα πιθανά διακλαδισμένα ισομερή, έχουν εντοπιστεί σε διάφορα περιβαλλοντικά μέσα και σε περισσότερες από είκοσι γνωστές κατηγορίες τους. (A. Androulakakis et al.,2022) Η γνώση λοιπόν των οδών κατακερματισμού μορίων των PFAS

είναι πολύ σημαντική για την αναγνώρισή τους με τις τεχνικές HRMS. Οι οδοί αυτές, είναι χαρακτηριστικές των μεμονωμένων υπερφθοροαλκυλομάδων. Στον αρνητικό ηλεκτροψεκασμό, ESI, τα ισχυρότερα σήματα των PFCA, είναι οι κορυφές μοριακών ιόντων $[M - 1]^-$ ή οι κορυφές μοριακών ιόντων μετά την απώλεια της καρβοξυλικής ομάδας $[M - 45]^-$. Η απώλεια CO_2 από τα αποπρωτονιωμένα PFCA μπορεί να συμβεί εύκολα κατά τον σχηματισμό και τη μεταφορά ιόντων από υψηλές σε χαμηλές πιέσεις, με πηγή ιόντων όπως ο ESI, που λειτουργεί σε ατμοσφαιρική πίεση. Προερχόμενο από PFCA, το ανιόν $RF-CO_2$ χάνει πρώτα την ομάδα CO_2 για να δώσει το υπερφθοροαλκυλο RF^- ανιόν, $[(M - H)-CO_2]^-$, το οποίο στη συνέχεια θρυμματίζεται σε καρβανιόντα μικρότερης μάζας. Ο δευτερεύων κατακερματισμός περιλαμβάνει τη διάσπαση των τμημάτων C_nF_{2n} . Στον κατακερματισμό του PFOA (ως αντιπροσωπευτικό των PFCA), λαμβάνονται υπόψη για την ταυτοποίηση του, ο πρωτογενής κατακερματισμός του που συμβαίνει σε m/z $412,9664 \rightarrow 368,9769$ $[(M - H)-CO_2]^-$ και ο δευτερογενής σε m/z $412,9664 \rightarrow 168,9890$ $[C_3F_7]^-$. Το ισχυρότερο σήμα που παρατηρήθηκε για τα υπερφθοροαλκανοσουλφονικά οξέα, PFSA είναι οι μοριακές κορυφές ιόντων $[M - 1]^-$ και οι κορυφές μοριακών ιόντων της ομάδας σουλφονικού οξέος $[SO_3]^-$. Οι κατακερματισμοί που παρατηρήθηκαν για όλα, περιλαμβάνουν απώλεια της ρίζας (C_nF_{2n+1}) ακολουθούμενη από την απώλεια της αλυσίδας C_nF_{2n} . Το αρνητικό φορτίο βρίσκεται στο μόριο SO_3^- και δεν εμπλέκεται στους κατακερματισμούς. Παρατηρείται σχηματισμός του κυρίαρχου σουλφονικού ιόντος $[SO_3]^-$ σε m/z 79,9574, το οποίο είναι χαρακτηριστικό των φθοριοανθρακικών σουλφονικών αλάτων και είναι ενδεικτικό αυτής της κατηγορίας ενώσεων. Αν και στο m/z 79,9574 δίνεται το πιο άφθονο ιόν κατακερματισμού, παρεμποδίζεται από παρεμβολές που υπάρχουν στα δείγματα. Γι' αυτό στον ποσοτικό προσδιορισμό χρησιμοποιείται το ιόν στο m/z 98,9556 που αντιστοιχεί στο φθοροσουλφονικό ιόν $[SO_3F]^-$, σχηματιζόμενο με αναδιάταξη.

Γίνεται βέβαια προσπάθεια μείωσης των κορυφών που θα ληφθούν υπόψη στην αναγνώριση της ένωσης οπότε τα κριτήρια επιλογής παίζουν βασικό ρόλο. Οι PFAS λόγω των πολλών ατόμων φθορίου τους ($\Delta m/z$ για κάθε F = -0,0016) βρίσκονται στη μοναδική περιοχή (0-0,15 ή 0,85-1) (Y. Liu et al., 2019). Ο έλεγχος και η απόρριψη ανεπιθύμητων κορυφών εκτός των παραπάνω ορίων, είναι δυνατή μέσω ανάλυσης των ελαττώσεων της μάζας. Οι διαφορές μάζας από τις επαναλαμβανόμενες μονάδες CF_2 (49,9968 Da), CH_2CF_2 (64,0125 Da) ή CF_2O (65,9917 Da) στις αλκυλο αλυσίδες μπορούν να διευκολύνουν την ταυτοποίηση των ομόλογων PFAS. Οι γραφικές

παραστάσεις ελάττωσης μάζας CF_2 -Kendrick (KMD) χρησιμοποιούνται για τον εντοπισμό ομόλογων της ίδιας κατηγορίας PFAS. Επίσης, οι βάσεις δεδομένων MS/MS και άλλων εργαλείων με τη βοήθεια υπολογιστή (MATLAB), μπορούν να βοηθήσουν στη σύγκριση των φασμάτων που λαμβάνονται. (M.Zarebska et al.,2023) Για να αναγνωριστεί ο μοριακός τύπος μίας άγνωστης ένωσης των PFAS, στα δεδομένα της φασματομετρίας συνεπικουρούν και αυτά της χρωματογραφίας. (Abd Ur Rehman et al.,2023), · Yanna Liu et al.,2019)

Υπάρχουν ακόμα πολλές προκλήσεις στις μετρήσεις αυτού του είδους, παρά τη μεγαλύτερη διαθεσιμότητα των οργάνων HRMS. Σε πολύπλοκες περιβαλλοντικές μήτρες, είναι δύσκολο να γίνει η διάκριση των PFAS από τις πολυάριθμες άλλες ενώσεις που υπάρχουν στο δείγμα. Και η διαχείριση των φασμάτων μάζας σε εξαιρετικά πολύπλοκες μήτρες είναι δύσκολη, καθώς μπορεί να απαιτούνται πρόσθετα κριτήρια επιλογής κορυφών. Τα φάσματα μάζας υφίστανται αρχικά φιλτράρισμα για την αφαίρεση κορυφών χωρίς χαρακτηριστικό έλλειμμα μάζας. Ακόμη και αφού προταθεί ένας εύλογος χημικός τύπος από το φάσμα μάζας, είναι δύσκολο κάποιες φορές να επιβεβαιωθεί η δομική ταυτότητα μιας ύποπτης ένωσης χωρίς αναλυτικά πρότυπα. Υπάρχουν, προκλήσεις και στην ανάλυση ορισμένων υποκατηγοριών αναδυόμενων PFAS, παρόλο που τόσο οι παλαιού τύπου PFAS όσο και οι εναλλακτικές, όπως το HFPO-DA, προσδιορίζονται στην πλειοψηφία τους με τις ίδιες αναλυτικές τεχνικές, λόγω των μεταξύ τους δομικών ομοιοτήτων. Μια τέτοια πρόκληση σχετίζεται με τη μέτρηση του HFPO-DA και άλλων υπερφθοροαιθεροκαρβοξυλικών οξέων (PFECAs). Αυτές οι ενώσεις εμφανίζουν συχνά κακή ευαισθησία στη LC-MS/MS, η οποία φαίνεται να σχετίζεται τουλάχιστον εν μέρει με τον κατακερματισμό στην πηγή κατά τον ιονισμό ηλεκτροψεκασμού (ESI) . Ωστόσο, οι Brase και Spink ανέφεραν πρόσφατα σημαντικά ενισχυμένη ευαισθησία για το HFPO-DA και οκτώ άλλων PFECA κάνοντας απλές τροποποιήσεις στα όργανα, αποδεικνύοντας ότι και αυτές οι ενώσεις μπορούν εύκολα να ενσωματωθούν στις υπάρχουσες αναλυτικές μεθόδους προσδιορισμού των PFAS. (R. A. Brase et al.(2021)

Για δεκαετίες οι ανιονικές ενώσεις αποτελούσαν την πλειοψηφία των αναλυτών-στόχων, οπότε η απώλεια κατά τις μετρήσεις NTS (Non Target Screening), κατιονικών, αμφι-ιονικών και ουδέτερων PFAS με διαφορετικές φυσικοχημικές ιδιότητες, ήταν αναπόφευκτη. Όμως και αυτές οι ενώσεις εντοπίστηκαν με χρήση των μεθοδολογιών NTS

και ταυτοποιήθηκαν αρκετές νέες PFAS συμβάλλοντας στην προσπάθεια κατανόησης της πλήρους έκτασης της μόλυνσης του περιβάλλοντος από τις PFAS. Οι ταυτοποιήσεις αυτές και κατ' επέκταση οι μεθοδολογίες NTS πραγματοποιήθηκαν κυρίως σε δείγματα αφρού πυρόσβεσης, AFFF και επιφανειοδραστικών. Λίγες είναι οι μελέτες που ασχολήθηκαν με πηγές πέρα του πυροσβεστικού αφρού. Διαπιστώθηκε με τις μετρήσεις στους αφρούς πυρόσβεσης, ότι οι ανακτήσεις αναλυτών κατιονικών και αμφι-ιονικών PFAS ήταν εκτός του εύρους 70-170% όταν χρησιμοποιούνταν τυποποιημένες βελτιστοποιημένες τεχνικές προ-επεξεργασίας των ανιονικών PFAS. Επομένως, η προσεκτική προετοιμασία επιτρέπει τον προσδιορισμό περισσότερων PFAS και είναι ένα από τα κύρια σημεία εστίασης, ώστε να βελτιωθούν οι μετρήσεις NTA. Οι αναλύσεις έγιναν χρησιμοποιώντας ως ιοντισμό πηγές βομβαρδισμού με ταχεία άτομα (Fast atom bombardment, ξένου ή αργού μεγάλης ενέργειας, μερικά keV), (FAB)-MS και με τετραπολικό ToF-MS. (Abd Ur Rehman et al.,2023 · A. Androulakis et al.,2022 · R. A. Brase et al.,2021) Όσον αφορά τα περιβαλλοντικά μέσα στα οποία εφαρμόστηκαν περισσότερο τεχνικές HRMS για μη στοχευμένες αναλύσεις, αυτά ήταν τα γλυκά νερά, το πόσιμο νερό, τα λύματα. Ως αποτέλεσμα όλων αυτών των αναλύσεων ήταν να αναδειχθούν τα πλεονεκτήματα συγκεκριμένων τεχνικών, όπως η χρήση της σκληρής πηγής ιοντισμού, ICP-MS/MS (Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry/MS) ως ειδικής στην ανίχνευση φθορίου, καθώς και του ηλεκτροψεκασμού, ESI- MS.

Ο συνδυασμός HPLC-ICP-MS/MS με την HR-ESI- MS εφαρμόστηκε για την αξιολόγηση προϊόντων βιοαποικοδόμησης οργανοφθοριωμένων ενώσεων στη λάσπη λυμάτων. Επίσης, αναφέρθηκε η σάρωση με υψηλή και χαμηλή ενέργεια σύγκρουσης (CE) για τον έλεγχο των μητρικών ιόντων ως πιθανών πρόδρομων PFAS, με ToF-MS. (Η τεχνική οδήγησε στην ανακάλυψη 5 ανιονικών, 30 κατιονικών, 15 αμφι-ιονικών και 40 ουδέτερων PFAS, αυξάνοντας τον αριθμό των αναγνωρισμένων νεοσύστατων φθοριούχων ουσιών τα τελευταία πέντε χρόνια). Ο τύπος αυτός της σάρωσης, μαζί με σαρώσεις κατακερματισμού στην πηγή για ανιονικές PFAS, χρήζουν περισσότερης έρευνας και θα μπορούσαν στη συνέχεια να αποτελέσουν ισχυρά εργαλεία στον αναπτυσσόμενο τομέα του NTS των PFAS .

Τεχνικές πολυδιάστατης ανάλυσης όπως GC × GC ή LC × LC σε συνδυασμό με TOF-MS, θα μπορούσαν ενδεχομένως να εφαρμοστούν στην ανάπτυξη στρατηγικών NTS για τις PFAS από περιβαλλοντικές πηγές, αφού ήδη χρησιμοποιούνται στη μη στοχευμένη ανάλυση οργανικών μολυσματικών ουσιών σε δείγματα σκόνης. Στην προ-επεξεργασία

των δειγμάτων προς ανάλυση εφαρμόζονται μέχρι στιγμής, οι κύριες μεθοδολογίες προεπεξεργασίας της στοχευμένης ανάλυσης. Και εδώ, οι ευρύτερα χρησιμοποιούμενες μέθοδοι καθαρισμού και εκχύλισης είναι οι SPE, SLE (μπορεί σε συνδυασμό με διήθηση ενεργού άνθρακα), καθώς και συνδυασμοί διήθησης/αραίωσης. Τέλος σημαντική εξέλιξη αποτελεί, το Fluoro Match Flow, το πρώτο λογισμικό που εισήχθη για την αυτοματοποίηση μιας ολοκληρωμένης εργασίας μη στοχευμένης ανάλυσης PFAS. Η πιο πρόσφατη μορφή του Fluoro Matxh 2.0, καλύπτει όλα τα στάδια επεξεργασίας των δεδομένων για την ανακάλυψη των PFAS, με υγρή χρωματογραφία —φασματομετρία μάζας υψηλής ανάλυσης. Τα στάδια περιλαμβάνουν ανίχνευση χαρακτηριστικών, έλεγχο χαρακτηριστικών τυφλού δείγματος, ακριβή αντιστοίχιση μάζας με ήδη καταγεγραμμένες PFAS, έλεγχο στη μέτρηση μάζας, ανίχνευση ομόλογων σειρών, μοτίβα ανάλυσης χρόνου ανάκτησης, ανάλυση MS/MS βάσει τάξης, έλεγχο θραυσμάτων και πρόβλεψη MS/MS από δομές προτεινόμενες από το SMILES. Επιπλέον, εφαρμόζεται ένα ολοκληρωμένο κριτήριο βεβαιότητας, για να δείχνουν οι χρήστες εμπιστοσύνη στα σχόλια και να ενσωματώνουν διάφορα επίπεδα αποδεικτικών στοιχείων. Με εφαρμογή αυτού του επαναστατικού εργαλείου σε ανάλυση AFFF, ανακαλύφθηκαν πάνω από χίλιες πιθανές PFAS, συμπεριλαμβανομένων και ειδών που δεν είχαν αναφερθεί προηγουμένως. Επιπλέον, οι συγγραφείς μπόρεσαν να φιλτράρουν το 96% των χαρακτηριστικών που πιθανότατα δεν ήταν PFAS. (A. Androulakakis et al., 2022)

Νεότερες απόψεις προτείνουν τη χρήση πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (NMR) για τη δομική ταυτοποίηση άγνωστων αναλυτών και ίσως η MS δεν αποτελεί τη μοναδική και καλύτερη μέθοδο προσδιορισμού άγνωστων PFAS. (A. Marchione, 2024, Pittcon)

Ανάλυση Υποπτων

Στην ανάλυση υποπτων ενώσεων, SSA, πρέπει να υπάρχει ένας κατάλογος υποψήφιων ενώσεων (βάσεις δεδομένων), ώστε να περιορίζεται ο μεγάλος όγκος των δεδομένων που συλλέγονται. (M. Zarebska et al., 2023) Οι βάσεις δεδομένων, περιέχουν μοτίβα ακριβούς μάζας και ισοτόπων, υποψήφιους μοριακούς τύπους, δεδομένα MS/MS που έχουν ανακτηθεί από τη βιβλιογραφία καθώς και ανοιχτές βάσεις δεδομένων (π.χ. Mass bank, και MZCloud) ή προβλέψεις MS/MS (π.χ. MetFrag και CFM-ID). (A. Androulakakis et al., 2022) Τέτοιες γνωστές και αξιόπιστες βάσεις δεδομένων που χρησιμοποιούνται για τις PFAS αποτελούν οι EPAPFASINV, PFASKEMI, PFASOECF και SFISHFLUORO (Y. Liu et al., 2019). Επίσης αναφέρεται (L. Liu et al., 2022) η NORMAN Suspect List Exchange (<https://www.norman-network.com/nds/SLE/>) και η PFAS-STRUCTV2 από

την EPA CompTox των ΗΠΑ (<https://comptox.epa.gov/dashboard/chemical-lists/PFASSTRUCTV2>). Τέλος η Νέα Περιεκτική Παγκόσμια Βάση Δεδομένων με περισσότερα από 4700 PFAS (<https://www.oecd.org/chemicalsafety/portal-perfluorinated-chemicals/>), διαμορφώνεται από τον ΟΟΣΑ και μπορεί να είναι ένα χρήσιμο εργαλείο στην ανάλυση. Τουλάχιστον 1000 από τις περίπου 5000 PFAS δηλαδή περίπου το 20% που παρουσιάζονται στις διαθέσιμες βάσεις δεδομένων δεν έχουν καθορισμένο μοριακό τύπο ή/και δομικές πληροφορίες. (M.Zarebska et al.,2023,· Androulakakis et al.,2022) Όσον αφορά στον τρόπο που μπορεί να πραγματοποιηθεί ο έλεγχος ύποπτων ενώσεων οι A. Androulakakis et al.(2022), αναφέρουν ότι συνήθως, εφαρμόζεται κατά το στάδιο της λήψης πλήρους σάρωσης, όπου οι λόγοι m/z αποκτώνται σε καθορισμένες περιοχές μάζας, με καθορισμένη συχνότητα σάρωσης ή/και ισχύ ανάλυσης (RP, η ικανότητα του οργάνου να διαχωρίζει δύο γειτονικές κορυφές). Επίσης, ύποπτος έλεγχος μπορεί να πραγματοποιηθεί και απομονώνοντας ένα συγκεκριμένο μητρικό ιόν, στη φάση του δομικού χαρακτηρισμού με MS/MS, κατακερματίζοντας το, είτε με διάσπαση από σύγκρουση (CID, Conflict Ion Distance) ή με σύλληψη ηλεκτρονίων, και συλλέγοντας τα ιόντα του προϊόντος, σε λειτουργία πλήρους σάρωσης. (A. Androulakakis et al.,2022) Θα πρέπει να αναφερθεί ότι η τεχνική επισήμανσης που βασίζεται σε διαγνωστικά ιόντα γνωστών PFAS (π.χ. $C_3F_7^-$, CF_3O^- , SO_2F^- για την x:2 Cl-PFESA) μπορεί να βοηθήσει στην ανακάλυψη άγνωστων PFAS ενώ μια άλλη συχνά χρησιμοποιούμενη στρατηγική είναι ο έλεγχος πιθανών χαρακτηριστικών των PFAS. (M.Zarebska et al.,2023) . Βεβαίως, η δυνατότητα πρότασης μοριακών τύπων υπέρ και πολύ-φθοριωμένων αλκυλο ενώσεων βασίζεται και στην ακρίβεια των οργάνων μάζας HRMS (5ppm ή ακόμα και <1 ppm, ανάλογα με την αποτελεσματικότητα της βαθμονόμησης του). Η μη στοχευμένη στρατηγική HRMS, έναντι των συμβατικών τεχνικών MS/MS, εμφανίζει υπεροχή εξαιτίας της ταχείας σάρωσης πολυάριθμων δειγμάτων και της δυνατότητας της αναδρομικής εξέτασης αποθηκευμένων δειγμάτων. (A. Androulakakis et al.,2022) Μειονέκτημα των NTA/SSA αναλύσεων είναι η έλλειψη ποσοτικών πληροφοριών για τις ταυτοποιημένες αναλύόμενες ουσίες. Επιπλέον, η ανάλυση δεδομένων HRMS είναι επίπονη, απαιτεί επαγγελματίες υψηλής εξειδίκευσης και οι τιμές των οργάνων HRMS είναι πολύ ψηλές. (M.Zarebska et al.,2023) Επομένως, λίγα εργαστήρια διαθέτουν τα κατάλληλα όργανα και την τεχνογνωσία για την εκτέλεση τέτοιου είδους αναλύσεων και το κόστος ανά δείγμα που είναι ψηλό, καθιστά τέτοιες δοκιμές απαγορευτικές σε αναλύσεις ρουτίνας. Για την περιβαλλοντική αντιμετώπιση τους, γίνεται προσπάθεια εύρεσης πιο οικονομικών

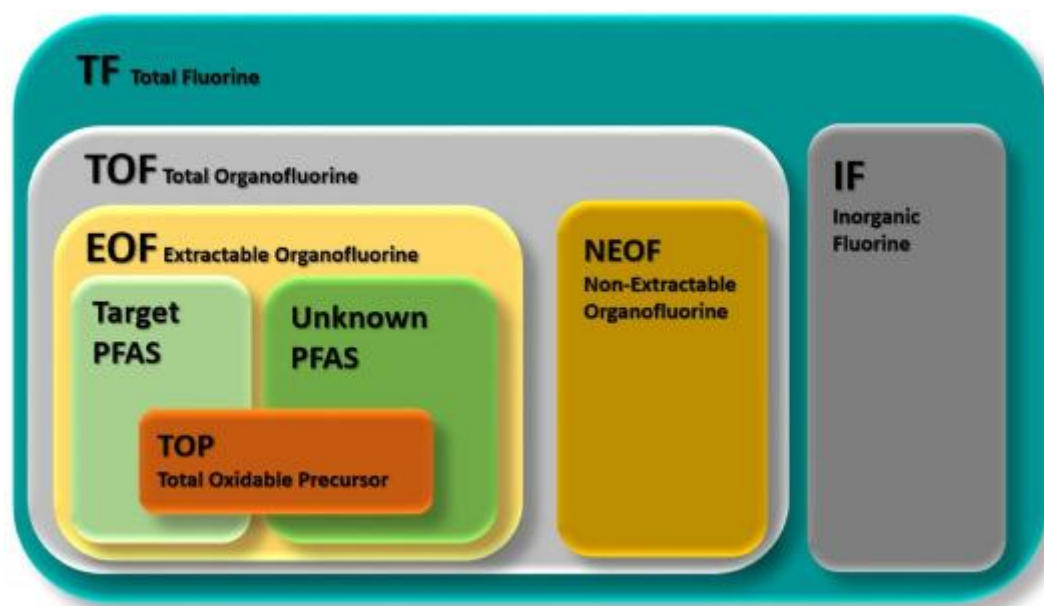
εργαλείων. Η λήψη δειγμάτων ταυτόχρονα από πολλές τοποθεσίες και η ανάλυσή τους επιτόπου κρίνεται πολύ χρήσιμη. (Abd Ur Rehman et al.,2023)

3.3.1.2.2 Αναλύσεις TOF και TOP

Οι PFAS υπάρχουν σε ίχνη στο περιβάλλον και επομένως η ανάλυσή τους δεν είναι εύκολη. Επίσης υπάρχουν στο περιβάλλον και οι «πρόδρομες» ουσίες τους, αυτές δηλαδή που δυνητικά μπορούν να μετατραπούν σταδιακά σε PFAS, ως προϊόντα βιοαποικοδόμησής τους. Η δομή των πρόδρομων ουσιών δεν είναι συνήθως γνωστή και δεν υπάρχουν πρότυπα γι' αυτές που θα βοηθούσαν στην ανάλυσή τους. Επομένως, οι συμβατικές τεχνικές όπως η LC-MS/MS δεν είναι ικανές να ανιχνεύσουν τις πρόδρομες ουσίες, ενώ και οι τεχνικές HRMS παρέχουν μόνο ποιοτικές ή ημι-ποσοτικές πληροφορίες. Δεν προσδιορίζεται έτσι η ποσότητα των «συνολικών PFAS» (total PFAS) στις μετρήσεις. Επιπλέον θα πρέπει να δίνεται πολύ προσοχή στην προετοιμασία του δείγματος. Για το λόγο αυτό, αναπτύχθηκαν άλλες στρατηγικές που βασίζονται στον προσδιορισμό του φθορίου που υπάρχει στα δείγματα. Η μέτρηση που προσδιορίζει την ολική περιεκτικότητα σε οργανικό φθόριο (TOF) του δείγματος, αντιπροσωπεύει τις ενώσεις των PFAS μαζί με τις πρόδρομες ενώσεις τους, που μπορεί να έχουν άγνωστη δομή. Εφαρμόζονται επίσης και ημι-ποσοτικές αναλύσεις όπως η ανάλυση ολικών οξειδώσιμων πρόδρομων (TOP), η οποία βασίζεται στην οξείδωση αρχικά των πρόδρομων σε PFAS, με ρίζες υδροξυλίου, και στη συνέχεια πραγματοποιείται ο ολικός προσδιορισμός τους. Μάλιστα το δείγμα πριν και μετά την ανάλυση TOP, υποβάλλεται σε προσδιορισμό των PFAS με LC-MS/MS, ώστε να υπολογιστεί η συγκέντρωση των πρόδρομων ουσιών και να ληφθούν πληροφορίες σχετικά με τον πιθανό τρόπο μετασχηματισμού τους στο περιβάλλον. Έτσι, οι μετρήσεις TOP και TOF είναι ιδιαίτερα χρήσιμες στη μελέτη *in situ* της συμπεριφοράς των πρόδρομων. (M.Zarebska et al.,2023, · Gabriel Jimenez-Skrzypek et al.,2023, · A. Androulakakis et al.,2022)

Οι στρατηγικές αυτές, έχουν χαμηλότερο κόστος, παρέχουν πιο συμπεριληπτική μέτρηση και ο προσδιορισμός του συνολικού οργανικού φθορίου δίνει μια πληρέστερη εικόνα της μόλυνσης του περιβάλλοντος από τις PFAS, αφού εκτιμάται η συνολική ποσότητα τους. Όμως, όπως γίνεται κατανοητό, οι μέθοδοι αυτές δεν είναι ειδικές και υπολείπονται σε ευαισθησία. (J. Kidd et al.,2022)

Στην **εικόνα 16** φαίνεται το ισοζύγιο της μάζας του φθορίου με τις υπερ- και πολύφθορο αλκυλιωμένες ενώσεις



Εικ. 16. Υπερ- και πολυφθορο-αλκυλικές ουσίες στο ισοζύγιο της μάζας φθορίου.

Το ολικό φθόριο (TF) αντιπροσωπεύει τη συνολική ποσότητα του οργανικού φθορίου (TOF, ενώσεις που περιέχουν έναν ή περισσότερους δεσμούς C–F) και του ανόργανου φθορίου (IF, ιόντα των F⁻, τα άλατά τους και τα μεταλλικά σύμπλοκα) που μετρώνται απευθείας στο δείγμα. Το οργανικό φθόριο που απομονώνεται με εκχύλιση από τη μήτρα του δείγματος μετά την απομάκρυνση του ανόργανου φθορίου από το εκχύλισμα, αποτελεί το εκχυλιζόμενο οργανικό φθόριο (EOF). Μπορεί το ίδιο να γίνει και με προσρόφηση οπότε έχουμε το προσροφήσιμο οργανικό φθόριο (AOF). (M.Zarebska et al.,2023)

Αναλύσεις TOF

Αναλυτικές μέθοδοι για τον προσδιορισμό του TOF και του EOF (ή AOF) σε υδατικές μήτρες, είναι η χρωματογραφία ιόντων καύσης (CIC), η φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού ¹⁹F (NMR), η συνεχούς πηγής φασματομετρία μοριακής απορρόφησης (CS-MAS), η διαδοχική φασματομετρία μάζας με επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα (ICP-MS /MS), η υψηλής ανάλυσης φασματομετρία μοριακής απορρόφησης συνεχούς πηγής φούρνου γραφίτη (HR GF-MAS). (M.Zarebska et al.,2023, · Kamrun Nahar et al.,2023) Επίσης γενικότερα για τον προσδιορισμό του φθορίου, χρησιμοποιούνται και η εκπομπή ακτίνων γάμμα που προκαλείται από σωματίδια (PIGE), η φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων ακτίνων X (XPS), η φωτόλυση υπεριώδους κενού (VUV), οι μετρήσεις AOF και TOP. (John Horst et al.,2022, · A. Androulakis et al.,2022, · Md Al Amin et al.,2020, · Gabriel Jimenez-Skrzypek et al.,2023) Οι τεχνικές

αυτές δεν είναι τυποποιημένες και έχουν περιορισμούς. Έτσι, παρουσιάζουν μεταβλητές ανακτήσεις και ορισμένες δεν μπορούν να διακρίνουν μεταξύ οργανικών και ανόργανων φθοριδίων, εκτός βέβαια και εάν τα ανόργανα φθορίδια έχουν αφαιρεθεί προηγουμένως από το δείγμα. (M.Zarebska et al.,2023) Αυτή η αφαίρεση του ανόργανου F^- από το δείγμα (υπόβαθρο) πραγματοποιείται γενικά στις μετρήσεις αυτές, για να διασφαλίζεται ότι μετράται μόνο το οργανικό F^- που υπάρχει. Αυτό φαίνεται και στην ακόλουθη περιγραφή των βημάτων της διαδικασίας ανάλυσης TOF, όπου πραγματοποιείται με χρωματογραφία ιόντων καύσης (CIC). Αρχικά το δείγμα υποβάλλεται σε πυροϋδρόλυση σε κλίβανο μεταξύ 900 και 1000 °C σε υγρό περιβάλλον, πλούσιο σε O_2 . Κάτω από αυτές τις συνθήκες, οι PFAS οξειδώνονται και οι δεσμοί CF τους σπάνε. Το υδροφθορικό οξύ (HF) που σχηματίζεται μετά την καύση των PFAS, διασπάται για να σχηματίσει ιόντα H^+ και F^- σε ένα διάλυμα, το οποίο μετράται τελικά χρησιμοποιώντας χρωματογραφία ιόντων (IC). Πρέπει λοιπόν να πραγματοποιείται αφαίρεση του ανόργανου F^- από το δείγμα έτσι ώστε η ανάλυση να μετρά μόνο το οργανικό F^- (TOF). (J. Kidd et al.,2022, · John Horst et al.,2022) Η CIC προσδιορίζει, εκτός από το οργανικό φθόριο που μπορεί να εκχυλιστεί (EOF), το οργανικό φθόριο που μπορεί να προσροφηθεί (AOF). Με την προσρόφηση των PFAS και των προδρόμων τους, σε μήτρα ενεργού άνθρακα (ACM), ακολουθεί καύση και μετράται το απελευθερωμένο φθόριο. Υπάρχουν λοιπόν θα μπορούσαμε να πούμε, τρεις τύποι ανάλυσης με CIC: το ολικό οργανικό φθόριο (TOF), το εκχυλιζόμενο οργανικό φθόριο (EOF) και το προσροφούμενο οργανικό φθόριο (AOF). Κάθε μέθοδος έχει πλεονεκτήματα αλλά και περιορισμούς. Η άμεση καύση ενός δείγματος δίνει τη συγκέντρωση ολικού φθορίου (TF). Η αφαίρεση της συγκέντρωσης του ανόργανου φθορίου (IF) από το TF δίνει το TOF. Γίνεται αντιληπτό ότι η μέτρηση του TF μπορεί να μην ταυτίζεται με τη μέτρηση του TOF. (Md Al Amin et al.,2020) Πλεονέκτημα της ανάλυσης TOF είναι ότι μπορεί να ανακτήσει πλήρως το οργανικό φθόριο που υπάρχει ανεξάρτητα από τον τύπο των PFAS. Όμως, δεν είναι αποτελεσματική σε μεγάλη ποσότητα φθορίου και έχει χαμηλή ευαισθησία. Επομένως, η μέτρηση αυτή εφαρμόζεται κυρίως σε δείγματα που έχουν υψηλή συγκέντρωση σε PFAS αλλά χαμηλή συγκέντρωση σε φθόριο. Οι δύο άλλες τεχνικές EOF και ο AOF δεν έχουν αυτούς τους περιορισμούς. Όπως προαναφέρθηκε, στη μέθοδο EOF, το οργανικό φθόριο διαχωρίζεται με εκχύλιση στερεάς φάσης (SPE) και ακολουθείται από ανάλυση CIC του συμπυκνωμένου εκλούσματος. Αντίθετα, η ανάλυση AOF χρησιμοποιεί ένα προσροφητικό από άνθρακα για να συλλάβει τις PFAS και να τις διαχωρίσει. Στη

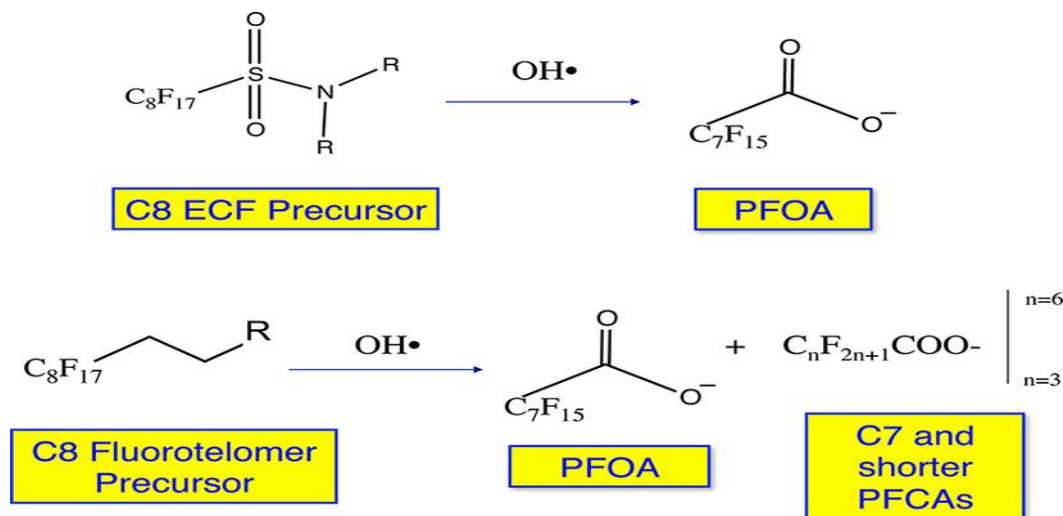
συνέχεια το προσροφητικό αυτό υποβάλλεται σε ανάλυση CIC. Η ανάλυση AOF παρουσιάζει μικρότερη ανάκτηση για τις PFAS με βραχεία αλυσίδα, από την ανάλυση EOF, διότι βασίζεται κυρίως σε υδρόφοβες αλληλεπιδράσεις για την πρόσληψη των PFAS, ενώ η EOF βασίζεται κυρίως στην ανταλλαγή ιόντων. Στην τελευταία ανάλυση όμως, ανάλογα με τον τύπο του φυσιγγίου που χρησιμοποιείται εμφανίζεται και ποικίλη ανάκτηση των ανιονικών, κατιονικών και ουδέτερων PFAS. (John Horst et al.,2022) Η CIC μπορεί να χρησιμοποιηθεί για υγρές και στερεές μήτρες και είναι η συνήθης τεχνική για την ανάλυση του οργανικού φθορίου. (John Horst et al.,2022) Όμως και αυτή η μέθοδος εμφανίζει περιορισμούς, όπως η πιθανή απώλεια PFAs κατά την καύση, η απώλεια F^- κατά την προετοιμασία του δείγματος, καθώς και υψηλά όρια ανίχνευσης για υδατικά δείγματα, σε σύγκριση με τις άλλες περιβαλλοντικές μήτρες. (J. Kidd et al.,2022)

Η μέθοδος PIGE μπορεί να μετρήσει γρήγορα το ολικό οργανικό φθόριο, TOF, μετά το διαχωρισμό των PFAS από τα υπόλοιπα συστατικά της μήτρας, συνήθως με SPE. Ο καλός διαχωρισμός του δείγματος παίζει σημαντικό ρόλο στη μέτρηση TOF. Εφαρμόζεται εύκολα αφού πραγματοποιηθεί η εξαγωγή, και αποτελεί μια πολύ γρήγορη και αποτελεσματική τεχνική στην ποσοτική ανάλυση. Όμως η απαίτηση εκπομπής της ακτινοβολίας γάμμα για την πυρηνική ενεργοποίηση, καθιστά τη μέθοδο δαπανηρή και γι' αυτό εφαρμόζεται σπάνια. (A. Androulakis et al.,2022, · Md Al Amin et al.,2020) Οι αναφερθείσες αναλυτικές τεχνικές, είναι ικανές να μετρήσουν το TOF σε επίπεδα υπερ-ιχνών, και να ανταποκριθούν στο ισοζύγιο μάζας, αλλά δεν μπορούν να ανιχνεύσουν μεμονωμένα συστατικά στα δείγματα. (Md Al Amin et al.,2020)

Αναλύσεις TOP

Η ανάλυση TOP δεν αφορά το συνολικό φθόριο. Εφαρμόστηκε για πρώτη φορά το 2012, σε μια προσπάθεια να αξιολογηθεί η παρουσία πρόδρομων των PFAS σε υδατικές αλλά και στερεές μήτρες. (Houtz and Sedlak,2012, · J. Kidd et al.,2022) Στη μέθοδο αυτή, χρησιμοποιείται μεγάλη ποσότητα οξειδωτικού για την οξείδωση των πρόδρομων των PFAS σε αλκαλικό περιβάλλον, οπότε μετατρέπονται και οι «άγνωστες» πρόδρομες ουσίες σε ανιχνεύσιμες PFAS, όπως τα PFCA. Τα οξειδωτικά περιλαμβάνουν ρίζες υδροξυλίου ($\cdot OH$) που παράγονται από τη θερμόλυση ισχυρού οξειδωτικού, όπως το υπερθειικό ($S_2O_8^{2-}$) ή τοθειϊκό (SO_4^{2-}). Τα πρόδρομα μόρια που αποικοδομούνται είναι κυρίως φθοροτελομερή ή υπερφθοριωμένα σουλφοναμίδια και σχηματίζουν κυρίως

PFSAs. Στην **εικόνα 17** φαίνονται πρόδρομες ενώσεις των PFAAs και η μετατροπή τους σε PFAAs.



Εικόνα 17 Μετατροπή με οξείδωση πρόδρομων σε PFAAs (Houtz and Sedlak, 2012).

Οι μη φθοριούχες περιοχές των πρόδρομων μορίων, αποσυντίθενται πρώτες διότι κατά τη διαδικασία της αποδόμησης, οι ρίζες υδροξυλίου προσβάλλουν πρώτα τα θραύσματα που δεν περιέχουν δεσμούς CF και στη συνέχεια τις αλυσίδες με δεσμούς CF, οδηγώντας έτσι στα διάφορα προϊόντα που αναλύονται ποσοτικά στη συνέχεια. Ενώ ο συνολικός αριθμός των PFAS στην παγκόσμια αγορά εκτιμάται ότι είναι σχεδόν 5000, οι περισσότερες από αυτές (~90%) ανήκουν στις πρόδρομες ενώσεις τους. (M.Zarebska et al.,2023, · Md Al Amin et al.,2020, · A. Androulakis et al.,2022, · Gabriel Jimenez-Skrzypek et al.,2023, · J. Kidd et al.,2022)

Η μέθοδος εφαρμόζεται κυρίως σε υδατικά δείγματα, σε ύδατα αποβλήτων, αλλά και σε άλλα δείγματα που προέρχονται από το περιβάλλον. (M.Zarebska et al.,2023)

Μελέτες σε διάφορα δείγματα νερού και λυμάτων οδηγούν σε συμπεράσματα που αφορούν στην εκλεκτικότητα και στη συμπερίληψη αυτών των μετρήσεων αλλά και στην εύρεση της περιβαλλοντικής τύχης κάποιων PFAs, όπως των υπέρ- και πολυφθορο-αλκυλ αιθέρα οξέων. Διαπιστώνονται μετά το τέλος των μετρήσεων TOPA αυξημένα επίπεδα των μετρούμενων PFAS. Ως παραδείγματα αναφέρονται μελέτες που αφορούν δείγματα που προέρχονταν από έντονα μολυσμένες ζώνες, ή από μονάδες επεξεργασίας λυμάτων (WWTP), ή από ζώνες πυρόσβεσης. Οι συνολικές συγκεντρώσεις των PFAS-στόχων αυξάνονταν από 33% σε περίπου 63% με την TOPA. Με τις μετρήσεις αυτές επιτυγχάνεται και ο προσδιορισμός PFAs με βραχείες αλυσίδες, πράγμα που επιτρέπει την πληρέστερη ανάλυση της μόλυνσης από τις PFAS. Αυτά τα υπερφθορο-αλκυλοκαρβοξυλικά οξέα υπερμικρής αλυσίδας προστέθηκαν στο

πρωτόκολλο ανάλυσης με TOP, το 2019, ενώ το ίδιο έτος, ενσωματώθηκαν και αμιονικές, κατιονικές και ανιονικές PFAS, για τα υπόγεια ύδατα,. (A. Androulakakis et al.,2022, · Gabriel Jimenez-Skrzypek et al.,2023, · Md Al Amin et al.,2020) Η ανάλυση TOP, αποτελεί την πιο ευρέως χρησιμοποιούμενη μη καταστροφική και μη ειδική μέθοδος αναφοράς. Επιτυγχάνει καλύτερη εκλεκτικότητα ανίχνευσης από τις διαθέσιμες μη ειδικές μεθόδους. Παρέχει έτσι, μια συντηρητική εκτίμηση της συνολικής συγκέντρωσης πρόδρομων PFAS σε κάθε δείγμα αφού δεν μπορεί να προσδιορίσει μεμονωμένα συγκεκριμένες πρόδρομες ενώσεις. Από πλευράς κόστους είναι ακριβή, καθώς κάθε δείγμα χρειάζεται να αναλυθεί δύο φορές για ακριβή αποτελέσματα. Είναι πρόσφορη και έχει επικυρωθεί κυρίως για το νερό, διότι σε πιο σύνθετες μήτρες η πολυπλοκότητα είναι μεγαλύτερη. Και οι άλλες όμως μέθοδοι οι συμβατικές, της χρωματογραφίας, ενώ παρέχουν την απαιτούμενη ευαισθησία και εκλεκτικότητα στην ανάλυση, εμφανίζουν ψηλό κόστος ανά δείγμα, έχουν πολύπλοκη διαδικασία ανάλυσης και ανάγκη για εξειδικευμένο εξοπλισμό και εκπαιδευμένο προσωπικό. Η ανάλυση TOP συμπληρώνει τις συμβατικές αναλυτικές τεχνικές. Μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως ένα εργαλείο προκαταρκτικής εξέτασης και ημι-ποσοτικής ανίχνευσης πρόδρομων PFAS, όπως έδειξαν μετρήσεις σε AFFF όπου η ποσοτικοποίηση βασίστηκε σε εφαρμογές smartphone. Η US EPA εξετάζει την ανάπτυξη μεθόδου που βασίζεται σε ανάλυση TOP για τον εντοπισμό πρόδρομων ουσιών PFAS που μπορούν να μετατραπούν σε πιο ανθεκτικές PFAS. (Gabriel Jimenez-Skrzypek et al.,2023, · J. Kidd et al.,2022)

3.3.2 Αισθητήρες

Οι παραδοσιακές μέθοδοι που χρησιμοποιούνται για την ανίχνευση των PFAS (LC και GC σε συνδυασμό είτε με MS είτε με MS/MS) απαιτούν συνήθως στάδιο προεπεξεργασίας που βασίζεται στην εκχύλιση. Επιπλέον, έχουν ορισμένα εγγενή μειονεκτήματα όπως το κόστος, η χρήση μεγάλων ποσοτήτων διαλύτη, ο κίνδυνος μόλυνσης στα διάφορα στάδια και η παρεμβολή άλλων ενώσεων που υπάρχουν σε πολύπλοκες μήτρες. Οι αισθητήρες αποτελούν συσκευές που μπορούν να χρησιμοποιηθούν απευθείας στο πεδίο δειγματοληψίας για την ανίχνευση των PFAS, με χαμηλό κόστος. Δεν αντικαθιστούν απαραίτητα αλλά συμπληρώνουν τις μεθόδους χρωματογραφίας ως ένα εργαλείο προκαταρκτικού ελέγχου. Οι αισθητήρες ανταποκρίνονται σε μια αναλυόμενη ουσία και μετατρέπουν τις χημικές πληροφορίες σε

αναλυτικά χρήσιμο σήμα. Προσφέρονται έτσι για την παρακολούθηση των PFAS. Πρέπει να εκπληρώνουν τις εξής προκλήσεις: (i) ευαισθησία μέχρι τα όρια ρύθμισης (ppt) και απόδοση σύμφωνα με τις διαδικασίες QC/QA, (ii) επιλεκτικότητα, (iii) προετοιμασία δειγμάτων και προσυγκέντρωση και (iv) φορητότητα, χαμηλό κόστος, παροχή ρεύματος (v) απλό στη χρήση vi) να μπορεί να κατασκευαστεί για χρήση σε μεγάλη κλίμακα. Επειδή οι PFAS δεν είναι οπτικά ή ηλεκτροχημικά ενεργές, δεν μπορούν να μετρηθούν άμεσα με φασματοσκοπικές ή ηλεκτροχημικές μεθόδους χαμηλού κόστους. Η δράση τους επομένως, ακολουθεί δύο στάδια: (1) προσλαμβάνουν επιλεκτικά τις PFAs από τη μήτρα του δείγματος εκμεταλλευόμενοι αλληλεπιδράσεις που βασίζονται σε συγγένεια και τις προσροφούν και (2) η σύλληψη αυτή συνεπάγεται μια μοναδική, μετρήσιμη απόκριση (όπως ένα ηλεκτροχημικό, φασματοσκοπικό ή μαγνητικό σήμα). (R. F. Merger et al.,2021, · A. Tasfaout et al.,2023, · E. Harrison et al.,2023, · Abd Ur Rehman et al.,2023, · John Horst et al.,2022)

Γενικά, οι αισθητήρες κατηγοριοποιούνται: σε αισθητήρες με οπτική βάση, αισθητήρες φθορισμού, αισθητήρες που βασίζονται σε smartphone, βιοαισθητήρες και ηλεκτροχημικοί αισθητήρες . (Kamrun Nahar et al.,2023, · R. F. Merger et al.,2021) Δύο είναι όμως οι κύριες κατηγορίες τους , οι αισθητήρες που έχουν οπτική βάση και οι αισθητήρες που έχουν ηλεκτροχημική βάση. Ο **πίνακας 5** ταξινομεί τους αισθητήρες με βάση δημοσιεύσεις.

1) Στην πρώτη μεγάλη κατηγορία αισθητήρων (οπτική βάση) η ανίχνευση των PFAs πραγματοποιείται είτε **α)** χρωματομετρικά είτε, **β)** με την ανίχνευση φθορισμού ή/και φωταύγειας

α) Οι χρωματομετρικές αλλαγές είτε αφορούν i) αλλαγές στα χαρακτηριστικά των φασμάτων κολλοειδών νανο-σωματιδίων (NPs) κατά την αλληλεπίδραση με τις PFAS ή τη συσσωμάτωσή τους που οφείλεται στις PFAS, και ii) αλλαγές στα φάσματα UV-Vis λόγω φαινομένων οξειδοαναγωγής κατά τη δέσμευση των PFAS .

i) Τα νανοςωματίδια χρυσού (AuNPs) χρησιμοποιούνται ευρέως ως νανο-αισθητήρες, λόγω αλλαγών στις επιφανειακές τους ιδιότητες και την κατάσταση συσσωμάτωσής τους όταν αλληλεπιδρούν με τις PFAS. Αποτελεί τεχνική χαμηλού κόστους αλλά τα όρια ανίχνευσης είναι γενικά της τάξης ppb (μg/L), αρκετές τάξεις μεγέθους υψηλότερα από αυτά που επιτρέπονται με ρυθμίσεις. Επομένως η χρήση τους είναι περιορισμένη για μέτρηση σε περιβαλλοντικές συνθήκες. Ανάλυση με AuNPs τροποποιημένα με πολυστυρένιο που φέρει στο τέλος θειόλη ανέφερε όριο ανίχνευσης (LOD) για PFOA

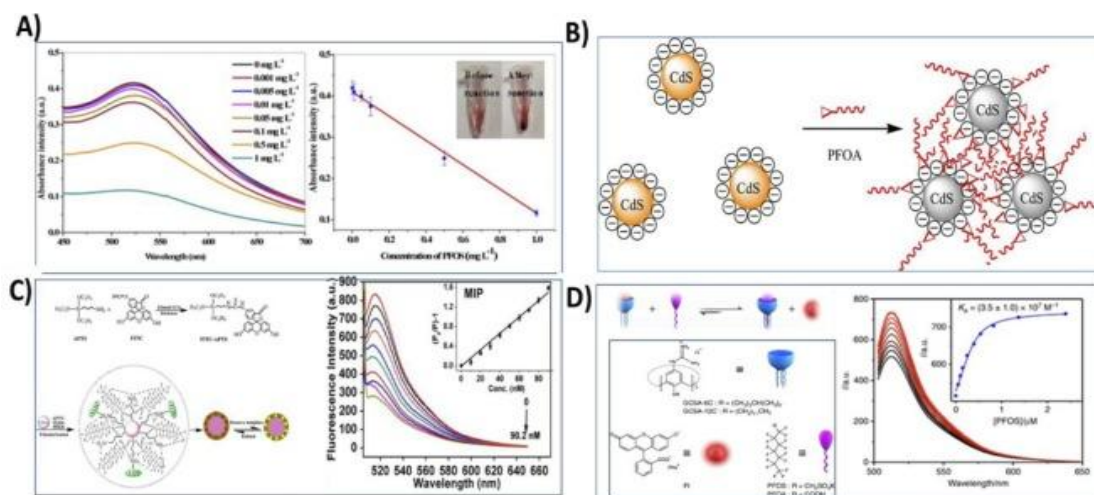
Πίνακας 5: Ταξινόμηση αισθητήρων για την ανίχνευση των PFAS σύμφωνα με μελέτες.

Sensor-Based Technology	Optical-based	Using optical signals: <ul style="list-style-type: none"> • Absorbance • Raman scattering • Refractive index • Fluorescence
		Nanoparticles-based: <ul style="list-style-type: none"> • Gold (AuNP) • Quantum dot (QD) • Polystyrene modified • Magnetic iron oxide
		Dye: <ul style="list-style-type: none"> • Fluorescein • Cationic
		Optical fibre: <ul style="list-style-type: none"> • Silica-based • Plastic-based (POF)
	Electrochemical-based	Using quantifiable electrical signals: <ul style="list-style-type: none"> • Potentiometric • Voltametric • Amperometric • Impedimetric • Conductimetric
		Electrode: <ul style="list-style-type: none"> • Molecularly imprinted polymers (MIP) • Metal: gold, platinum, nickel • Metal organic frameworks (MOFs) • Ion-selective electrodes (ISE)

103 ppm ενώ όταν τροποποιήθηκαν με πολυ (αιθυλενογλυκόλη) και υπερφθοροαλκυλοθειόλες (Au@PEG-F NPs) το όριο κατέβηκε στα 10 ppb. Η απορρόφηση του PFOS στα NPs Au@PEG-F που οφείλεται στις αλληλεπιδράσεις FF που προκαλούνται από τις F-θειόλες, οδηγεί σε συσσώρευση των NPs Au@PEG-F, με αποτέλεσμα αλλαγή στην απορρόφηση των AuNPs (**εικόνα 18A**). Η ανάλυση αποτελεί χαμηλού κόστους ανίχνευση των PFAS, αλλά απαιτείται σημαντική βελτίωση της ευαισθησίας για να χρησιμοποιηθεί στο πεδίο δειγματοληψίας. (Abd Ur Rehman et al.,2023)

ii) Η δεύτερη κατηγορία χρωματομετρικών προσεγγίσεων χρησιμοποιεί οξειδοαναγωγικές βαφές όπως το μπλε του μεθυλενίου (MB), και το πράσινο του μεθυλενίου (MG) οι οποίες δεσμεύουν τις PFAS μέσω ζευγών ιόντων, με αποτέλεσμα να αλλάζει η ένταση της απόκρισής τους στο φάσμα UV-Vis. Τα PFOA και PFOS (ανιονικά επιφανειοδραστικά) αλληλεπιδρούν με αυτές τις κατιονικές βαφές, MB, MG ή το ιώδες αιθυλίου και

σχηματίζουν ζεύγος ιόντων στο υδρόφοβο άκρο τους. Ο προσδιορισμός με MB προσαρμόστηκε σε χρωματομετρικές μετρήσεις που βασίζονται σε smartphone με χρόνο ανάλυσης ~ 5 λεπτών, γεγονός που συνηγορεί για επιτόπια ανάλυση και προκαταρκτική εξέταση ανίχνευσης PFAS. Εάν χρησιμοποιηθεί SPE για την προ-συμπύκνωση του δείγματος βελτιώνεται η ευαισθησία. Τα όρια ανίχνευσης, LOD, αναφέρθηκαν στα 0,5 ppb. (Abd Ur Rehman et al.,2023, · Gabriel Jimenez-Skrzypek et al.,2023)



Εικόνα 18. Σύνοψη φασματοσκοπικών προσεγγίσεων, βασισμένων σε φθορισμό, για την ανίχνευση PFAS: (A) Δοκιμή βασισμένη σε AuNPs, χρησιμοποιώντας μετρήσεις απορρόφησης των NPs Au@PEG-F σε απόκριση διαφορετικών συγκεντρώσεων PFOS με αντίστοιχη καμπύλη βαθμονόμησης (B) σβέση φθορισμού που βασίζεται σε QD (ανίχνευση PFOA) (C) Παράδειγμα φθορισμομετρικής ανίχνευσης χρησιμοποιώντας MIP-εμβολιασμένο σε SiO₂ NPs που δείχνει τη διαδικασία σύνθεσης και τα φάσματα του MIP- FITC-APTS-SiO₂ NPs (40 ppb) με προσθήκη διαφορετικών συγκεντρώσεων PFAS (D) Απεικόνιση ανίχνευσης φθορισμού, με βάση το καλιξαρένιο, που δείχνει μηχανισμό ανίχνευσης, χημικές δομές και αντίστοιχες καμπύλες βαθμονόμησης για PFOS χρησιμοποιώντας τον υποδοχέα guanidinocalix[5]arene. (Abd Ur Rehman et al.,2023)

β) Οι φθοριομετρικές δοκιμές στις μετρήσεις με αισθητήρες, βασίζονται σε μετρήσεις του φθορίζοντος σήματος κοινών φθοροφόρων είτε σε διάλυμα είτε ακινητοποιημένα σε στερεές πλατφόρμες, πριν και μετά την αλληλεπίδραση με τις PFAS. Μια τέτοια προσέγγιση είναι όταν συνδυάζονται φθορίζουσες βαφές (με τις φθοροφόρες ομάδες με μοριακά αποτυπωμένα πολυμερή (MIP). (Abd Ur Rehman et al.,2023)

Τα MIP γενικά αντιπροσωπεύουν υλικά-υποδοχείς με υψηλή επιλεκτικότητα και έχουν σχεδιαστεί για να δεσμεύουν μια συγκεκριμένη αναλυόμενη ουσία μέσω συγκεκριμένων αποτυπωμάτων, τα οποία μπορούν να χρησιμοποιηθούν είτε ως στοιχείο αναγνώρισης όπως συμβαίνει στους αισθητήρες είτε σε μοριακούς διαχωρισμούς με επιλεκτική ρόφηση

κατά την εκχύλιση των PFAs, όταν τα άλλα προσροφητικά δεν δείχνουν τέτοια επιλεκτικότητα για αυτές, όπως είναι ο κοκκώδης ενεργός άνθρακας (GAC), ο ενεργός άνθρακας σε σκόνη (PAC), οι ρητίνες, τα πολυμερή ανταλλαγής ιόντων, τα ορυκτά αργίλου. Η τεχνική σύνθεσης MIP πραγματοποιείται με το συμπολυμερισμό ενός ή πολλαπλών μονομερών και ενός διασυνδέτη γύρω από ένα εκμαγείο, που είναι ο αναλύτης (στόχος). Μόλις αφαιρεθεί το πρότυπο, δημιουργούνται κενές αποτυπωμένες κοιλότητες προς σύνδεση που διατηρούν τη διαμόρφωση, τη συμπληρωματική λειτουργικότητα και το μέγεθος του προτύπου. Επομένως, τα MIP εμφανίζουν ισχυρή συγγένεια και υψηλή εξειδίκευση για τα μόρια- στόχους, σε σύγκριση με τα μη αποτυπωμένα ομόλογά τους (NIPs) που παραλείπουν το μόριο του εκμαγείου κατά τον πολυμερισμό. Η μη ομοιοπολική προσέγγιση είναι η πιο διαδεδομένη σε όλες τις έρευνες που έχουν δημοσιευτεί σχετικά με τα συστήματα MIP χάρη στην απλότητά της και την ευκολία χρήσης άμεσα διαθέσιμων λειτουργικών μονομερών. Οι αλληλεπιδράσεις του μορίου-στόχου με τα μονομερή περιλαμβάνουν δεσμούς υδρογόνου, δυνάμεις van der Waals, αλληλεπιδράσεις δεσμών π-π και/ή υδρόφοβων ή ιοντικών. Η επιλογή των κατάλληλων μονομερών που αναπτύσσουν καλές και σταθερές αλληλεπιδράσεις με το πρότυπο είναι κρίσιμη προϋπόθεση για να επιτευχθεί μια επιτυχημένη αποτύπωση του στόχου. Το πιο κοινό είδος MIPs που αναφέρεται στη βιβλιογραφία είναι τα πολυμερή υψηλής διασταύρωσης. Παρουσιάζουν ψηλή μηχανική σταθερότητα και «στιβαρότητα» σε ένα ευρύ φάσμα θερμοκρασιών, pH και διαλυτών και μπορούν να παρασκευάζονται σε διάφορους τύπους μορφών. Η προσρόφηση PFOS και PFOA στα MIPs εξαρτάται από το pH. Το pH του διαλύματος δεν επηρεάζει μόνο τις ιδιότητες της προσροφητικής επιφάνειας αλλά επηρεάζει και την κατάσταση του ρύπου-στόχου στο διάλυμα. Για παράδειγμα, το PFOA ιονίζεται όταν το pH του διαλύματος είναι πάνω από την τιμή του pK_a 2,8 ενώ το pK_a της σουλφονικής ομάδας στο PFOS είναι περίπου 3,27. Τα MIP, στις περισσότερες περιπτώσεις, είναι λειτουργικά για τα PFOS και PFOA σε χαμηλό pH. (A. Tasfaout et al.,2023, · R. F. Merger et al.,2021) Ένα τέτοιο MIP , συντίθεται από 3-αμινοπροπυλ-τρι-οξυσιλάνιο (APTES, λειτουργικό μονομερές) και τετρααιθοξυσιλάνιο (TEOS, διασυνδετικός παράγοντας). Το MIP στη συνέχεια εμβολιάζεται με τη χρωστική στην επιφάνεια των νανοσωματιδίων SiO_2 (SiO_2 NPs) για να παραχθούν NP χρωστικής- $(NH_2)-SiO_2$ (μια μονοστιβάδα από τη χρωστική φλουορεσκεΐνης (FITC) και συνδέτες οργανικής αμίνης) (**εικόνα 18C**). Όταν το PFOS συνδέεται με τους συνδέτες αμίνης στις κοιλότητες MIP(μέσω δεσμών υδρογόνου και ζεύγους οξέος-βάσης), η μεταφορά

ηλεκτρονίων από τη χρωστική φθορισμού στο PFOS οδηγεί σε σβησμένο φθορισμό. Η ευαισθησία της μεθόδου μειώνεται στα 5,57 ppb με εύρος γραμμικότητας από 5,57 έως 48,5 ppb. (R. F. Merger et al.,2021, · Abd Ur Rehman et al.,2023)

Άλλες στρατηγικές ανάλυσης, περιλαμβάνουν τη χρήση κβαντικών κουκκίδων CdS (QD) με μέτρηση της απόσβεσης φθορισμού που προκαλείται από το PFOA όπως φαίνεται στην **εικόνα 18B**.

Ο μηχανισμός απόσβεσης οφείλεται στην αλληλεπίδραση μεταξύ των ανιονικών καρβοξυλικών ομάδων του PFOA και της κουκκίδας CdSQD που αλλάζουν το επιφανειακό φορτίο της κουκκίδας, με συνέπεια να προκαλείται συσσωμάτωση των PFAs με τις αλληλεπιδράσεις των FF. (Abd Ur Rehman et al.,2023, · R. F. Merger et al.,2021)

Μια άλλη μέθοδος που βασίζεται σε φθορισμό για την ανίχνευση PFOS και PFOA χρησιμοποιεί προσδιορισμό μετατόπισης δείκτη με γουανιδινοκαλιξ[5]αρένιο (GC5A). Γίνεται σύνδεση του γουανιδινοκαλιξ[5]αρενίου σε NPs οξειδίου του σιδήρου. Η φλουορεσκεϊνή συνδέεται αναστρέψιμα με τον υποδοχέα GC5A και μετατοπίζεται από τα PFOS/PFOA που συλλαμβάνονται. Πραγματοποιείται ανίχνευση με απόσβεση φθορισμού. Δύο στην πραγματικότητα καλιξαρένια, (γουανιδινοκαλιξ[5]αρένιο, GC5A-6C και GC5A-12C) χρησιμοποιήθηκαν ως μοριακοί υποδοχείς λόγω της ικανότητάς τους να συνδέονται επιλεκτικά με στόχους PFOS και PFOA, ενώ τα NPs οξειδίου του σιδήρου χρησιμοποιούνται για τη διευκόλυνση της προσρόφησης PFOS/PFOA και για την αφαίρεση με μαγνήτη του συμπλέγματος PFOS/PFOA (μαγνητικός διαχωρισμός). Οι χημικές δομές, ο μηχανισμός ανίχνευσης και η αντίστοιχη καμπύλη βαθμονόμησης για το PFOS συνοψίζονται στην **εικόνα 18D**. Επιτυγχάνεται LOD = ~10 ppb που παρέχει ένα μεγάλο πλεονέκτημα σε σχέση με τις άλλες μεθόδους ανίχνευσης με φθορισμό. Ωστόσο, το LOD εξακολουθεί να μην είναι αρκετά χαμηλό για να ανιχνεύει PFOS κάτω από τα πρότυπα για το πόσιμο νερό (EPA). Η ικανότητα των υποδοχέων να συνδέονται επιλεκτικά με τις PFAS ανοίγει προοπτικές χρήσης των αισθητήρων με βάση το φθορισμό, αλλά η ευαισθησία της μεθόδου χρειάζεται ακόμα σημαντική βελτίωση για να καλύψει τις απαιτήσεις για εφαρμογή στο περιβάλλον.

2) Στη δεύτερη μεγάλη κατηγορία αισθητήρων (ηλεκτροχημική βάση) η ανίχνευση των PFAs, επειδή δεν είναι ηλεκτροχημικά ενεργές ουσίες, πραγματοποιείται με υλικά οξειδοαναγωγής παρακολουθώντας αλλαγές στη μεταφορά ηλεκτρονίων κατά τη δέσμευση των PFAS. Για τους ηλεκτροχημικούς αισθητήρες, το νερό του δείγματος αποτελεί την υδατική φάση του.

Οι περισσότερες προσεγγίσεις χρησιμοποιούν MIPs ως συνθετικούς υποδοχείς για να εγκλωβίζουν τις PFAS στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου εργασίας. Οι ηλεκτροχημικοί αισθητήρες που βασίζονται σε MIP παρασκευάζονται, όπως έχει αναφερθεί με ηλεκτρο-πολυμερισμό ενός μονομερούς, παρουσία ενός παράγοντα διασύνδεσης και του στόχου. Στις περισσότερες περιπτώσεις, η ανίχνευση επιτυγχάνεται με ανιχνευτές οξειδοαναγωγής όπως με φερροκένιο καρβοξυλικά οξέα (FcCOOH , ferrocene carboxylic acids) στο διάλυμα. Μια γενική διαδικασία αποτύπωσης περιλαμβάνει: i) ανάμειξη μορίων μήτρας με ένα φθορίζον μονομερές και έναν πολυμερή παράγοντα διασύνδεσης για να σχηματιστεί ένα πολυμερές δίκτυο με τον ακινητοποιημένο στόχο, ii) εξαγωγή του στόχου, iii) δέσμευση ενός συμπληρωματικού στόχου (π.χ. η αναλυόμενη ουσία) στην κοιλότητα. Αυτές οι κοιλότητες θα πρέπει κατ' αρχήν να έχουν χαρακτηριστικά (μέγεθος, φορτίο και αλληλεπιδράσεις σύνδεσης) που είναι συμπληρωματικά του στόχου.

Ηλεκτρόδιο που επικαλύφθηκε με MIP και παρασκευάστηκε χρησιμοποιώντας πολυ(ο-φαινυλενοδιαμίνη) (o-PD) και έχοντας φερροκένιο καρβοξυλικό οξύ (FcCOOH) ως ανιχνευτή οξειδοαναγωγής, επέτρεψε την ευαίσθητη ανίχνευση του PFOS με LOD 20 ppt. Οι κοιλότητες MIP δημιουργήθηκαν με ηλεκτρο-πολυμερισμό του o-PD σε επίπεδα ηλεκτρόδια χρυσού και το ηλεκτροχημικό σήμα δημιουργήθηκε με παρακολούθηση σήματος από τον ανιχνευτή FcCOOH χρησιμοποιώντας διαφορική παλμική βολταμετρία (DPV). Η επιλεκτικότητα των MIPs για συγκεκριμένες PFAS βελτιώνεται επιλέγοντας προσεκτικά τη δομή και τη διαμόρφωση του μονομερούς. Μεγάλη επιλεκτικότητα επιτυγχάνεται χρησιμοποιώντας κατιονικό μονομερές 4-βινυλοπυριδίνη (4-Vpy) ως πρότυπο για την προσρόφηση του PFOS, λόγω της ηλεκτροστατικής αλληλεπίδρασης μεταξύ του εκμαγείου και του μονομερούς. Τα MIP μπορούν επίσης να παρασκευαστούν σε δομές νανο-σωλήνων άνθρακα πολλαπλών τοιχωμάτων (MWCNTs), γεγονός που αυξάνει την ικανότητα δέσμευσης για τα PFOA με αναφερόμενη τιμή 12400 ppm βελτιώνοντας την επιλεκτικότητα και την ευαισθησία των ηλεκτροχημικών αισθητήρων για τις PFAS.

Άλλες στρατηγικές ανίχνευσης περιλαμβάνουν τη χρήση μεταλλικού οργανικού πλαισίου (MOF)-τροποποιημένου μικροηλεκτροδίου (ME) με ανίχνευση της πυρηνοποίησης φουσαλίδων της εξελισσόμενης αντίδρασης υδρογόνου στο ME του Pt από τη σύνδεση του PFOS. Το MOF είναι ένα MOF, Cr-MIL-101 που έχει συγγένεια με τις φθοριούχες αλυσίδες και τη σουλφονική ομάδα του PFOS. Αναφέρθηκε LOD 0,5 ppt. Άλλες μέθοδοι ανίχνευσης για τη μέτρηση του PFOA με αισθητήρες που βασίζονται σε MIP, βασίζονται

στην ηλεκτροχημιφωταύγεια (ECL) . (Abd Ur Rehman et al.,2023) Με μοριακά αποτυπωμένα πολυμερή (MIP) ανιχνεύθηκε το διμερές οξύ εξαφθοροπροπυλενοξειδίου (HFPO-DA, γνωστό ως GenX), το υποκατάστατο των PFOA και PFOS, που σχηματίζεται με υδρογόνωση υπερφθορο αμμωνίου. Το GenX δεσμεύτηκε στις επιφάνειες των ηλεκτροδίων των MIP. Η εκλεκτικότητα των αισθητήρων αυτών πρέπει να αυξηθεί και για άλλους τύπους αναλυτών πέρα από τους στόχους. Οι οπτικοί αισθητήρες χρησιμοποιούνται σε υδατικές πολύπλοκες μήτρες προκειμένου να αποδειχθεί η ικανότητα του αισθητήρα να ποσοτικοποιεί του σχηματισμούς πρόδρομων. Για παράδειγμα, απαιτείται νερό για να λάβει χώρα υδροξυλίωση στην επιφάνεια της νανοπορώδους ανοδικής αλουμίνας (NAA), η οποία οδηγεί σε αλληλεπιδράσεις φθορίου (F-F) όταν εκτίθεται σε διαλύματα PFAS. Η RfS (φασματοσκοπία αντανakλαστικών παρεμβολών) μπορεί να παρακολουθεί αυτή την αλληλεπίδραση υπό συνθήκες ροής σε πραγματικό χρόνο, ποσοτικοποιώντας τις αλλαγές σε αποτελεσματικό οπτικό πάχος (OTeff). (John Horst et al.,2022)

3.3.3 Πρότυπες αναλυτικές μέθοδοι

Οι μέθοδοι, που είναι πρότυπες για την ανάλυση PFAS έχουν περάσει από διαδικασία εργαστηριακής επικύρωσης. Η θέσπιση τέτοιων μεθόδων προκύπτει ως ανάγκη, διότι ο εντοπισμός των PFAS στο περιβάλλον, η παρακολούθηση και η αντιμετώπισή τους με ρυθμιστικές οδηγίες, είναι δύσκολη. Οι περιβαλλοντικές μήτρες παρουσιάζουν μεγάλη ποικιλία, όπως και οι διαδικασίες δειγματοληψίας και αναλυτικών μεθόδων μέτρησης των PFAS, οπότε υπάρχει έλλειψη διασταύρωσης των δεδομένων και επιπλέον οι επιστήμονες θα πρέπει να δείχνουν εμπιστοσύνη ως προς το ότι, τα δεδομένα για τις PFAS που συγκεντρώνουν προέρχονται από τις ίδιες εμπειρικές διαδικασίες. Οι πρότυπες μέθοδοι αφορούν υδατικά μέσα αλλά και μια ποικιλία από άλλα περιβαλλοντικά. Βασίζονται, στην υγρή χρωματογραφία με διαδοχική φασματομετρία μάζας (LC/MS/MS), ενώ εδώ εντάσσονται και ο προσδιορισμός Ολικών Οξειδώσιμων Πρόδρομων (TOP) και ο προσδιορισμός του Ολικού Οργανικού Φθορίου (TOF).

Υπάρχουν δέκα εγκεκριμένες πρότυπες μέθοδοι διαθέσιμες για τη δειγματοληψία και την ανάλυση ενώσεων των PFAS. Στα ύδατα αναφέρονται έξι από αυτές. Αναπτύχθηκαν από κυβερνητικές υπηρεσίες των ΗΠΑ και διεθνείς οργανισμούς. Ο Πίνακας 6 αναφέρει τις μεθόδους για τα ύδατα, τις αναλυτικές τεχνικές (όργανα που χρησιμοποιούνται για την ανάλυση PFAS) και τον αριθμό των PFAS που μπορούν να μετρηθούν με αυτές.

Η τεχνική LC/MS/MS προκρίνεται και εδώ ως βασική μέθοδος ανάλυσης των PFAS. Μάλιστα οι τεχνικές «αραίωση και εκτόξευση» ή η άμεση έγχυση των δειγμάτων χρησιμοποιούνται περισσότερο στην ανάλυση.

Πίνακας 6. Εγκεκριμένες Πρότυπες Μέθοδοι για δειγματοληψία και ανάλυση των PFAS σε ύδατα

Entity	Method	Environmental matrices	Analytical method	Number of PFAS
EPA	533	Drinking Water	SPE-LC-MS/MS	25
EPA	537.1	Drinking Water	SPE-LC-MS/MS	18
EPA	8327	Non-Potable Water	MRM-LC-MS/MS	24
EPA	3512	Non-Potable Water	LC-MS/MS	24
ASTM	D7979–17	Water, Sludge, Influent, Effluent, and Wastewater	LC-MS/MS	21
ISO	25,101:2009	Unfiltered Drinking Water, Groundwater, Surface Water	HPLC-MS/MS	2

Οι μέθοδοι USEPA 533 και 537.1 για τις PFAS εφαρμόζουν εκχύλιση στερεάς φάσης (SPE) με φυσίγγιο αδύναμης ανταλλαγής ανιόντων, ώστε να επιτυγχάνονται υψηλές ανακτήσεις για τις PFAS με μικρή ή μεγάλη αλυσίδα.

Υπάρχουν τρεις πρότυπες μέθοδοι της EPA, για τη δειγματοληψία και την ανάλυση PFAS σε πόσιμο και μη πόσιμο νερό. Αυτές είναι οι: EPA 533, 537.1 και 8327. Η μέθοδος 3512 στον πίνακα, έχει επικυρωθεί σε συνδυασμό με την κύρια μέθοδο 8327. Η EPA 533 αποτελεί αναλυτική μέθοδο αραίωσης ισοτόπων για τον προσδιορισμό στο πόσιμο νερό 25 ενώσεων από τις PFAS. Σ' αυτή τη μέθοδο προσδιορίζονται PFAS όπως PFCA και PFSA συμπεριλαμβανομένων αυτών με «μικρή αλυσίδα», όπως PFSA με μήκος αλυσίδας άνθρακα μικρότερο από C₆ ή PFCA με μήκος ανθρακικής αλυσίδας μικρότερο από C₈, καθώς και φθοροτελομερή και πολυ/υπερφθοριωμένα αιθεροκαρβοξυλικά οξέα. Η EPA 537.1 αποτελεί αναλυτική μέθοδο για τον προσδιορισμό στο πόσιμο νερό 18 ενώσεων από τις PFAS. Δημοσιεύτηκε για πρώτη φορά το 2009, αλλά έχει τροποποιηθεί δύο φορές για να επεκταθεί το φάσμα προσδιορισμού της με επιπλέον PFAS που μολύνουν το πόσιμο νερό ή ενώσεις που παρασκευάζονται και αναγνωρίζονται ως εναλλακτικές των PFOA/PFOS. Η EPA 8327 αποτελεί αναλυτική μέθοδο άμεσης έγχυσης, για τον προσδιορισμό σε μη πόσιμο νερό (π.χ. επιφανειακά ύδατα, λύματα) 24 ενώσεων από τις PFAS. Συνολικά οι τρεις παραπάνω μέθοδοι καλύπτουν 40

διαφορετικούς αναλύτες των PFAS, σε 8 μέσα, ενώ χρησιμοποιούν 7 διαφορετικές αναλυτικές μεθόδους για την ανίχνευση και τον ποσοτικό προσδιορισμό τους στα δείγματα. Υδατικά δείγματα αφορούν και οι μέθοδοι ASTM D7979-17, ISO 25,101:2009. Μόνο τα PFOA και PFOS αναλύονται σε καθεμία από τις 10 πρότυπες μεθόδους. Τα όρια ανίχνευσης των μεθόδων για υδατικά δείγματα, είναι μεταξύ 1,0 και 10 ng/L. Οι μέθοδοι μετρούν διαφορετικές ενώσεις των PFAS, έχουν διαφορετικά όρια ανίχνευσης, διαφορετικές μεθόδους προετοιμασίας των δειγμάτων, διαφορετικές αποδεκτές μεθόδους δειγματοληψίας και ανάλυσης. Τα διακλαδισμένα ισομερή των PFAS δίνουν χαμηλότερες αποκρίσεις των παραγόμενων ιόντων. Οι πρότυπες αναλυτικές τεχνικές δειγματοληψίας και ανάλυσης των PFAS έχουν τη δικιά τους δυναμική στην ανάλυση των ισομερών. Η μέθοδος ISO 25101:2009 είναι ειδική ως μέθοδος για τα γραμμικά ισομερή. Τόσο η ASTM D7968-17a όσο και η D7979-17, προσδιορίζουν PFAs, που αποτελούνται από μείγματα ισομερών και έτσι, όλα προσδιορίζονται ποσοτικά στη μέθοδο. Οι μέθοδοι EPA 3512, 8327, 537.1 και 533 χρησιμοποιούν πρότυπα, που μπορεί να είναι για γραμμικά και διακλαδισμένα ισομερή. Τα ισομερή συν-υπολογίζονται στην τελική αναφερόμενη συγκέντρωση. Οι CAS των πρότυπων αναφέρονται μόνο για τα ισομερή ευθείας αλυσίδας. Επομένως τα γραμμικά ισομερή των PFAs προσδιορίζονται με τις τυπικές αναλυτικές μεθόδους, πιθανόν όμως να υπάρχουν και διακλαδισμένα ισομερή που μπορεί να δημιουργήσουν εμπόδια κατά την προσπάθεια ποσοτικοποίησης των PFAs, χρησιμοποιώντας την LC/MS. Γίνεται εμφανές ότι δεν υπάρχει καθολική, κοινή, «τυπική» μέθοδος για τη δειγματοληψία και ανάλυση των ενώσεων PFAS. Όταν χρειάζεται αξιολόγηση του κινδύνου μόλυνσης από αναδυόμενους ρύπους, ομοσπονδιακοί φορείς, κρατικά τμήματα, εθνικά και ιδιωτικά εργαστήρια, δημόσια πανεπιστήμια που διεξάγουν έρευνα, βασίζονται στην προτεινόμενη δειγματοληψία και ανάλυση (και στα αναλυτικά έγγραφα καθοδήγησης) της EPA. Οι οδηγίες δειγματοληψίας PFAS για κάθε τυπική μέθοδο αναθεωρούνται και αφορούν πληροφορίες σχετικά με τον κατάλληλο ατομικό προστατευτικό εξοπλισμό (ΜΑΠ), τη συλλογή δειγμάτων, την προετοιμασία δειγμάτων, την απολύμανση δειγμάτων, την αποστολή δειγμάτων και την αποθήκευση δειγμάτων (Πίνακας 7). Όλες οι μέθοδοι, όπως φαίνεται στον πίνακα, συμφωνούν, ως προς τη χρήση των δοχείων πολυπροπυλενίου για τη συλλογή των δειγμάτων από τις PFAS, για καμία όμως από τις υπόλοιπες παραμέτρους δειγματοληψίας δεν υπάρχει συναίνεση μεταξύ τους. Ορισμένες μάλιστα, από αυτές τις παραμέτρους δειγματοληψίας, δεν υπάρχουν για κάποιες από τις μεθόδους.

Πίνακας 7. Οδηγός δειγματοληψίας των PFAS για τις εγκεκριμένες μεθόδους δειγματοληψίας και ανάλυσης σε ύδατα.

PFAS standard method	PPE	Sample collection	PFAS sampling guidance				
			Sample preparation	Sample decontamination	Sample shipment	Sample storage	Sample holding time
ISO 25101	Standard PPE	Polypropylene Container	Sodium sulfate	–	–	4 °C	2 Weeks
ASSTM D7979–17	–	Polypropylene Container	–	EPA SW-846 Guide	Ice	0 °C–6 °C	4 Weeks
EPA 3512	Standard PPE	Polypropylene Container	Samples diluted, filtered, and pH adjusted	Detergent	–	0 °C–6 °C	4 Weeks
EPA 8327	Standard PPE	Polypropylene Container	Samples diluted, filtered, and pH adjusted	Detergent	Ice	0 °C–6 °C	4 Weeks
EPA 537.1	Nitrile Gloves	Polypropylene Container	Trizma reagent	PFAS free Containers and LC Tubing	Below 10 °C	0 °C–6 °C	4 Weeks
EPA 533	Nitrile Gloves	Polypropylene Container	Ammonium acetate	PFAS free Containers and LC Tubing	Below 10 °C		

Αναπτυσσόμενες Πρότυπες Μέθοδοι

Πέρα από τις 10 πρότυπες μεθόδους της EPA για τη δειγματοληψία και ανάλυση των PFAS, γίνεται προσπάθεια για τυποποίηση από τον οργανισμό και άλλων μεθόδων που αφορούν υδατικά δείγματα ή δείγματα αέρα (ατμοσφαιρικού, εσωτερικού αέρα, ή αέρα από εκπομπές πηγής) ή άλλα περιβαλλοντικά μέσα. Ο Πίνακας 8 παραθέτει τις πρότυπες μεθόδους EPA που αναπτύσσονται και τις περιβαλλοντικές μήτρες για τις οποίες θα χρησιμοποιούνται. Η μέθοδος αραίωσης ισοτόπων, EPA 8328 για υδατικές μήτρες με μη πόσιμο νερό αναλύει τις 24 PFAS που καλύπτονται ήδη από τη μέθοδο EPA 8327, αλλά επιπλέον έχουν προστεθεί και οι ουσίες GenX. Περιλαμβάνει, επιφανειακά ύδατα, υπόγεια ύδατα, εισροή/απόβλητα λυμάτων, στραγγίσματα χωματερής (μπορεί όμως να χρησιμοποιηθεί και σε ιστούς ψαριών, βιοστερεά, εδάφη και ιζήματα). Η τεχνολογία των GenX ουσιών που προστέθηκαν στη μέθοδο και αναπτύχθηκαν για να αντικαταστήσουν τις PFOA, χρησιμοποιείται στις Ηνωμένες Πολιτείες από το 2005, για την παραγωγή φθοριωμένων πολυμερών. Είναι όμως οι ουσίες αυτές πιθανά καρκινογόνες και με τοξικές επιδράσεις, παρόμοιες με αυτών των άλλων PFAS. Η 1633, είναι μέθοδος αραίωσης ισοτόπων, χρησιμοποιώντας υγρή χρωματογραφία-διαδοχική φασματομετρία μάζας (LC-MS/MS). Έχει σχεδιαστεί για την ανάλυση 40 ενώσεων PFAS σε υδατικές

μήτρες (λύματα, επιφανειακό νερό, υπόγεια ύδατα, στραγγίσματα χωματερής), σε στερεές (έδαφος, ίζημα, βιοστερεά) και σε ιστούς ψαριών και αχιβάδων.

Πίνακας 8. Αναπτυσσόμενες Πρότυπες Μέθοδοι

EPA standard methods in development³²	
Standard method	Environmental matrices
8328	Non-drinking water, Soil, Sediment, Solid Waste
1633	Aqueous, Solid, Biosolid, Tissue
OTM-45	Source (Air) Emissions
TO-15	Source (Air) Emissions
Near-Source	Ambient Air
Semivolatile	Ambient Air
Volatile	Ambient Air
Total Organic Fluorine	Environmental Media
Total Organic Precursors	Environmental Media

Πρόσφατα ο Tom Hall, (2024), εφάρμοσε πλήρως αυτοματοποιημένα και ημι-αυτοματοποιημένα συστήματα SPE, στον προσδιορισμό PFAs σε δείγματα λυμάτων, με τη μέθοδο 1633. (Pittcon,2024)

Η OTM-45 και η TO-15 αφορούν τις εκπομπές στον αέρα από πηγή. Η μέθοδος OTM-45, έχει πάρει την τελική της μορφή (2023). Αφορά στοχευμένη και μη στοχευμένη ανάλυση ημι-πτητικών και μη-πτητικών PFAS. Χρησιμοποιεί αραίωση ισοτόπων και αέρια χρωματογραφία-φασματομετρία μάζας (GC-MS). Η Τροποποιημένη Μέθοδος TO-15, αφορά στοχευμένη και μη στοχευμένη ανάλυση πτητικών PFAS με GC-MS. Χρησιμοποιεί δοχεία SUMMA® για τη δειγματοληψία. Τα δοχεία SUMMA είναι συσκευές δειγματοληψίας κενού για πτητικές οργανικές ενώσεις (VOCs) και είναι ηλεκτρογυαλισμένες, παθητικοποιημένες, από ανοξείδωτο χάλυβα. Χρησιμοποιούνται για τη συλλογή δειγμάτων αέρα συνολικά, στις εκπομπές πηγής στον αέρα και στον αέρα περιβάλλοντος. Παρουσιάζουν πλεονέκτημα, ως προς τη δειγματοληψία των PFAS λόγω (α) των ηλεκτρογυαλισμένων εσωτερικών τους τοιχωμάτων, τα οποία μειώνουν την προσρόφηση PFAS κατά τη διάρκεια δειγματοληψιών, (β) δεν απαιτούν αντλία κατά τη διάρκεια δειγματοληψιών και (γ) μπορούν να χρησιμοποιηθούν ταυτόχρονα και για την εκπομπή στον αέρα από πηγή αλλά και για τον αέρα περιβάλλοντος. Άλλες μέθοδοι αφορούν ημι-πτητικές και πτητικές PFAS στο χώρο κοντά στην πηγή, δηλαδή στον ατμοσφαιρικό αέρα. Μία μέθοδος κοντά στην πηγή (χωρίς όνομα EPA), χρησιμοποιεί φασματομέτρο μάζας χρόνου-πτήσης με χημικό ιονισμό, για την ανίχνευση σε πραγματικό

χρόνο και τη μέτρηση των PFAS στον περιβάλλοντα αέρα της πηγής. Μια δεύτερη μέθοδος, για την αξιολόγηση των πτητικών PFAS στον περιβάλλοντα αέρα, (χωρίς όνομα EPA), χρησιμοποιεί δοχεία SUMMA και παγίδες ροφητών, για τη στοχευμένη και μη στοχευμένη ανάλυση τους με GC-MS.

Ως επιστέγασμα αναφέρεται ότι οι εκπομπές PFAS στον αέρα δεν έχουν μελετηθεί και κατανοηθεί όσο οι εκπομπές PFAS στο έδαφος και το νερό. Τέλος, η EPA αναπτύσσει και μεθόδους που αναφέρονται στον προσδιορισμό του ολικού οργανικού φθορίου (TOF) ή των ολικών οργανικών πρόδρομων ουσιών (TOPA). (J. Kidd et al.,2022) Οι παραπάνω μέθοδοι περιγράφονται από τα αντίστοιχα έγγραφα EPA, όπως φαίνονται στο παράρτημα Γ.

3.4 Σύγκριση αναλυτικών τεχνικών

Οι βασικές μέθοδοι ανάλυσης των PFAs, όπως έχει αναφερθεί, κατηγοριοποιούνται στις **A)** στις χρωματογραφικές τεχνικές **B)** σε εναλλακτικές μεθόδους **Γ)** στη χρήση της τεχνολογίας αισθητήρων. Η σύγκριση μεταξύ τους (από πλήθος μελετών), με βάση τέσσερις άξονες: **α)** Τα είδη των μετρούμενων PFAs **β)** Την προ-επεξεργασία του δείγματος **γ)** Τα όρια ανίχνευσης των PFAs **δ)** Τη δυνατότητα ανάλυσης δειγμάτων από διάφορες μήτρες, οδηγεί στις ακόλουθες διαπιστώσεις:

A) Οι χρωματογραφικές τεχνικές είναι η μέθοδος ανάλυσης που προτιμάται περισσότερο. Το 71% των δημοσιεύσεων αφορούν εφαρμογή της υγρής χρωματογραφίας συνδεδεμένης με φασματομετρία μάζας (LC-MS) που μπορεί όμως να ακολουθείται και από διαδοχική φασματομετρία μάζας (LC-MS/MS). Η τελευταία τεχνική χρησιμοποιείται στο στοχευμένο προσδιορισμό των ενώσεων συμπεριλαμβανομένων των PFOS και PFOA. Παρουσιάζουν το πλεονέκτημα ότι προσδιορίζουν ποιοτικά και ποσοτικά αρκετές PFAs, αλλά είναι δύσκολη η προεπεξεργασία -προετοιμασία ικανών δειγμάτων. Ακολουθεί πιστοποίηση της διαδικασίας και έλεγχος ποιότητας (QA/QC). Η μέθοδος UHPLC σύμφωνα με μελέτες, έχει το καλύτερο όριο ανίχνευσης, LOD για πολλούς αναλύτες και πιο βελτιωμένο χρόνο ανάλυσης. Και η υγρή χρωματογραφία υπερ-απόδοσης (UPLC), καθώς και η υγρή χρωματογραφία υψηλής απόδοσης (HPLC) που σταδιακά αντικαταστάθηκε από τις δύο προηγούμενες, επειδή υπήρχε η ανάγκη για μεγαλύτερη ταχύτητα στις μετρήσεις, έχουν χαμηλά όρια ανίχνευσης. Ανταποκρίνονται σε

ανίχνευση κάτω από 10 ng/L. Καλύπτουν ένα ευρύ φάσμα δειγμάτων, που προέρχονται από στερεές μήτρες, υδατικές, βιολογικές, από αέρα, σκόνη κ.λπ. Οι δημοσιεύσεις που αφορούσαν υδατικές μήτρες ήταν κατά 32% περισσότερες από αυτές του εδάφους.

Β) Οι εναλλακτικές τεχνικές μπορούν να εφαρμοστούν τόσο σε μη στοχευμένες όσο και σε στοχευμένες αναλύσεις. Πρόκληση αποτελεί ο προσδιορισμός μ' αυτές άγνωστων πρόδρομων των PFAS. Πιστεύεται ότι τα αναλυτικά αυτά εργαλεία σε συνδυασμό με την UHPLC-HRMS θα συμβάλλουν στην πληρέστερη ανάλυση. Και οι εναλλακτικές τεχνικές όπως συμβαίνει με τη χρωματογραφία, απαιτούν προετοιμασία και/ή προεπεξεργασία του δείγματος, προς ενίσχυση της εκλεκτικότητας, της ευαισθησίας και την απαλλαγή από παρεμποδίσες. Δεν υπάρχουν πολλές πληροφορίες για τα χαμηλότερα όρια ανίχνευσης, LOD. Οι περισσότερες μελέτες για αυτές τις τεχνικές, αφορούν δείγματα νερού (78%) παρά δείγματα εδάφους. Έχουν χρησιμοποιηθεί και σε βιολογικές μήτρες (αίμα, πλάσμα, ορός, ούρα και σάλιο), σε δείγματα από ψάρια και θαλασσινά, σε υφάσματα και χαρτί, επομένως και αυτές οι μέθοδοι έχουν ένα ευρύ φάσμα εφαρμογής παρόμοιο με των χρωματογραφικών τεχνικών.

Γ) Η χρήση τεχνολογίας που βασίζεται σε αισθητήρες εφαρμόζεται για στοχευμένη ανάλυση μόνο. Ανιχνεύθηκαν και πρόδρομες ενώσεις όπως το GenX, με μοριακά αποτυπωμένα πολυμερή (MIP). Μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως αρχική εκτίμηση στην ανίχνευση των στόχων- PFAS. Απαιτείται εκχύλιση για την απομάκρυνση παρεμποδίσων. Όταν επιτυγχάνεται αυτό, τότε χαμηλώνουν τα όρια ανίχνευσης της μεθόδου. Με την εφαρμογή της εκχύλισης στερεάς φάσης (SPE) τα LOD για τις PFOA και PFOS στα ύδατα βρύσης και στα υπόγεια κυμαίνονται από 10 ppb έως 0,5 ppb. Σε υδατικά δείγματα κυρίως εφαρμόζονται οι αισθητήρες (το 91% των δεδομένων από μετρήσεις), ενώ μόνο το 1–2% των δεδομένων αφορά βιολογικά δείγματα, υφάσματα, λύματα, αφρούς πυρόσβεσης (AFFF) ή άλλα σύνθετα δείγματα. Η τεχνολογία των αισθητήρων μπορεί να ενσωματωθεί όλο και περισσότερο στην ανίχνευση των PFAs στο έδαφος, παρά την έλλειψη πληροφοριών για το είδος των αισθητήρων που μπορούν να χρησιμοποιηθούν. (Kamrun Nahar et al.,2023) Τα αποτελέσματα της σύγκρισης συνοπτικά με βάση τα τέσσερα κριτήρια παρουσιάζονται στον **πίνακα 9**. Φαίνεται και σ' αυτόν ότι, οι προσδιορισμοί με αισθητήρες χρησιμοποιούνται μόνο για στοχευμένη ανάλυση ενώ οι υπόλοιπες και για μη στοχευμένη. Όλες οι μέθοδοι απαιτούν προεπεξεργασία του δείγματος (εξαγωγή, καθαρισμό, συμπύκνωση).

Πίνακας 9. Σύγκριση της απόδοσης διαφόρων μεθόδων και τεχνικών μέτρησης των PFAS.

Methods/Techniques	Factor1	Factor 2	Factor 3	Factor 4	Disadvantages
Chromatography	Targeted and non-targeted analytes	Sample extraction and clean-up required	Able to detect analyte concentrations below 10 ng/L	Soil, water, and other various sample types	<ul style="list-style-type: none"> • Unable to meet the growing demand for low-cost, portable, in situ, and rapid PFAS detection methods • Relies mostly on highly sophisticated instruments. • Analyzes data in a highly time-consuming process
Other instrumentation analysis	Targeted and non-targeted analytes	Sample extraction and clean-up required	Some analyses are able to detect analyte concentrations below 10 ng/L (examples: LDTD, TOP), but mostly by incorporating chromatography techniques	Soil, water, and other various sample types	<ul style="list-style-type: none"> • It is difficult to identify unknown precursors of targeted and non-targeted PFAS • It can detect low levels of PFAS but still relies on chromatography to monitor PFAS levels below 10 ng/L
Sensor-based technology	Targeted analytes only	Sample extraction and clean-up required	Some sensors are able to detect analyte concentrations below 10 ng/L (examples: sensors based on biosensors, and electrochemical, electrochemiluminescence, fluorescence, photoelectrochemical and nanoparticle sensors)	Mainly water, potential for use with soil and other sample types	<ul style="list-style-type: none"> • Only targeted analytes can be quantified • Use in soil sample analysis is very limited

Χαμηλότερα όρια ανίχνευσης παρουσιάζουν οι χρωματογραφικές (<10ng/L), ενώ μόνο οι ηλεκτροχημικές, οι βιοαισθητήρες και ηλεκτροχημειοφωταύγειας (από τους αισθητήρες) μπορούν να ανιχνεύσουν σε τέτοια επίπεδα. Με ενσωμάτωση χρωματογραφίας μπορούν και κάποιες από τις υπόλοιπες μεθόδους. Οι αισθητήρες κυρίως χρησιμοποιούνται για υδατικά δείγματα ενώ οι υπόλοιπες μέθοδοι βρίσκουν ευρύτερη εφαρμογή. Αποτελώντας

μειονέκτημά τους, οι χρωματογραφικές μέθοδοι δεν είναι φορητές για επιτόπιες, γρήγορες μετρήσεις και επιπλέον απαιτούν ειδικά εξελιγμένα, ακριβά όργανα και αρκετό χρόνο ανάλυσης και επεξεργασίας των αποτελεσμάτων (χρονοβόρες). Οι εναλλακτικές μέθοδοι της χρωματογραφίας δεν μπορούν να ταυτοποιήσουν άγνωστες πρόδρομες ενώσεις στη στοχευμένη και μη στοχευμένη ανάλυση και για χαμηλά όρια ανίχνευσης ($<10\text{ng/L}$) καταλληλότερη είναι η χρωματογραφία. (Kamnrn Nahar et al.,2023, · Abd Ur Rehman et al.,2023)

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4^ο ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ-ΠΡΟΟΠΤΙΚΕΣ

Από όσα αναφέρονται για την ανάλυση των PFAs, γίνεται αντιληπτό ότι αυτή είναι μια διαδικασία απαιτητική, πολύπλοκη, που απαιτεί σωστό σχεδιασμό, πολλές φορές χρονοβόρα και αποτελείται από στάδια τα οποία προϋποθέτουν αυξημένη προσοχή. Λόγω της μεγάλης σημασίας που έχουν οι ενώσεις αυτές στην υγεία του ανθρώπου είναι θεμιτός, αλλά και αναγκαίος, ο ποσοτικός προσδιορισμός τους. Οι τεχνικές στοχευμένης ανάλυσης που εξασφαλίζουν τον ποσοτικό προσδιορισμό, προκρίνονται σε σχέση με τις υπόλοιπες και συγκεκριμένα οι χρωματογραφικές τεχνικές LC-MS/MS (UHPLC, UPLC, HPLC), GC-MS που εμφανίζουν τα χαμηλότερα όρια ανίχνευσης και εφαρμόζονται σε ευρύ φάσμα περιβαλλοντικών μητρών. Επομένως η χρωματογραφία αναγνωρίζεται ως η πιο αξιόπιστη και με ακρίβεια μέθοδος για τον ποσοτικό προσδιορισμό των PFAs.

Υπάρχουν παράλληλα και αρκετές προκλήσεις στην ανάλυση των PFAs που θα πρέπει να αντιμετωπιστούν. Όπως συνάγεται από τις παραπάνω πληροφορίες, αφορούν στην προετοιμασία του δείγματος, στην έλλειψη πολλών χημικών προτύπων (ισοτοπικά επισημασμένων και μη) για την ποσοτικοποίηση και εξάλειψη του φαινομένου της μήτρας, στα πρωτόκολλα ανίχνευσης, στη διασταυρούμενη μόλυνση που μπορεί να υπάρξει, στα ισομερή των ενώσεων αλλά και στις μεθόδους, όπως για παράδειγμα στην MS υπάρχουν εμπόδια (κατακερματισμός στην πηγή, σχηματισμός διμερών κ.τ.λ) που οδηγούν σε εκτιμήσεις με χαμηλή ευαισθησία.

Γενικά, οι εξελίξεις, βελτιώσεις και καινοτομίες που αφορούν στην ανάλυση των PFAs αποσκοπούν στην αύξηση του αριθμού των προσδιοριζόμενων PFAs, στην ελάττωση των σταδίων (απαραίτητων διαδικασιών), στον περιορισμό των παρεμβολών, στην ελάττωση του χρόνου της διαδικασίας, στα χαμηλότερα όρια ανίχνευσης, στην καλύτερη ευαισθησία και εκλεκτικότητα, στον μικρότερο όγκο του δείγματος, στον προσδιορισμό της ολικής ποσότητας των PFAs, στο χαμηλότερο κόστος ανάλυσης, στη φορητότητα. Η ανάπτυξη τεχνικών για τις PFAs υποβοηθάται και από τη γνώση και άλλων κλάδων (π.χ. χημεία της επιφάνειας, σύσταση, δομή, γεωμετρία).

Διαπιστώνεται γενικά ότι υπάρχουν σημεία στις δημοσιεύσεις όπου διαφέρουν στην εκτίμησή τους για τα χαρακτηριστικά των PFAs και τα χαρακτηριστικά της ανάλυσης τους. Ούτε ο ακριβής αριθμός τους δεν είναι γνωστός (5000-10000, καταγεγραμμένες είναι από την EPA περί τις 12000) ενώ οι έρευνες επικεντρώνονται σε μικρό αριθμό από αυτές. Συνεχώς ανακαλύπτονται καινούργιες και ανιχνεύονται υποκατάστατα τους,

(«αναδεδυμένες» ενώσεις). Οι ιδιότητες των PFAs καθορίζουν τη συμπεριφορά τους. Λόγω των ιδιοτήτων τους μεταφέρονται σε μεγάλες αποστάσεις και κατά τη διάρκεια συμβαίνουν πολύπλοκες αλληλεπιδράσεις. Θα πρέπει να γίνουν γνωστά περισσότερα για τις ίδιες τις PFAs (δομή, ιδιότητες) να ερευνηθούν οι επιπτώσεις τους στο περιβάλλον, η παρουσία τους στα ύδατα, αλλά κυρίως η επίδραση τους στον ίδιο τον άνθρωπο. Να μελετηθεί εκτενέστερα η απομάκρυνσή τους.

Οι τεχνικές HRMS διακρίνονται από υψηλή εκλεκτικότητα, απουσία ψευδώς θετικών αποτελεσμάτων πραγματοποιούν ταχεία σάρωση και αναμφίβολα η συμβολή τους στην ανίχνευση και στον προσδιορισμό των άγνωστων ενώσεων είναι μεγάλη. Οι διαδικασίες ανάλυσης (π.χ. η επεξεργασία των αποτελεσμάτων) πρέπει να απλοποιηθούν όσο είναι εφικτό, χωρίς να παραβλέπεται η συμβολή και άλλης μορφής μετρήσεων (NMR, IR κ.τ.λ.). Και στην MS μπορεί να υπάρξει βελτίωση, όπως βελτίωση στις δομές των πηγών ιόντων ή η χρήση θραυσμάτων στην πηγή ως μητρικά ιόντα για MRM μεταβάσεις. Μια κατηγορία των PFAs είναι οι PFAs βραχείας και υπερ-βραχείας αλυσίδας για τις οποίες θα πρέπει να γίνει εκτίμηση του ισοζυγίου μάζας τους σε διάφορα περιβαλλοντικά μέσα και υποκατηγορίες τους (γη, νερό, αέρας, θάλασσα, λίμνες, ποτάμια, βροχή κ.τ.λ.).

Τα ίδια σχεδόν συνάγονται και για τις πρόδρομες ενώσεις των PFAs. Η χρήση της TOPA σε συνδυασμό με τη μη- στοχευμένη ανάλυση με LC-QToF οδηγεί στην ταυτοποίηση των πρόδρομων ουσιών των PFAS. Στο εγγύς μέλλον, πιθανόν να είναι δυνατή και η ποσοτική ανάλυση μεμονωμένων πρόδρομων ουσιών ή τυποποιημένη από το εμπόριο, καθώς θα είναι διαθέσιμα και περισσότερα πρότυπα για τις πρόδρομες ουσίες.

Ενώ ερευνάται η ανθρώπινη έκθεση στις PFAs, πολλές ταυτοποιήσεις παραμένουν δοκιμαστικές. Πρέπει να μελετηθεί περαιτέρω η τοξικολογία των ενώσεων. Οι αισθητήρες επιτρέπουν τη συνεχή καταγραφή των ενώσεων και τη λήψη των αναγκαίων μέτρων αλλά οι περισσότερες δοκιμές τους διεξάγονται σε πειραματικό στάδιο στα εργαστήρια ενώ η ενσωμάτωση των smartphone παρουσιάζει ολοένα και μεγαλύτερο ενδιαφέρον.

Θα πρέπει να βρεθούν νέα υλικά και μοριακοί υποδοχείς για επιλεκτική δέσμευση (βραχείες ή μακριές αλυσίδες PFAs), τρόποι ανίχνευσης και μηχανισμοί για την ενίσχυση οπτικών και ηλεκτροχημικών σημάτων για χαμηλά LOD (επίτευξη ng/L ή ppt). Οι αισθητήρες που βασίζονται σε χρωματομετρικό, φασματοφθορισμομετρικό και ηλεκτροχημικό προσδιορισμό δεν έχουν επικυρωθεί και η απόδοσή τους δεν έχει αποδειχθεί (QC/QA). Αποτελούν πεδίο έρευνας.

Βιβλιογραφικές Αναφορές

Zhanyun Wang, Andreas M. Buser, Ian T. Cousins, Silvia Demattio, Wiebke Drost, Olof Johansson, Koichi Ohno, Grace Patlewicz, Ann M. Richard, Glen W. Walker, Graham S. White, and Eeva Leinala (2021) A New OECD Definition for Per- and Polyfluoroalkyl Substances <https://doi.org/10.1021/acs.est.1c06896>

Grgas D, Petrina A, Štefanac T, Bešlo D, Landeka Dragičević T. (2023) A Review: Per- and Polyfluoroalkyl Substances-Biological Degradation. <https://doi.org/10.3390/toxics11050446>

Emiliano Panieri , Katarina Baralic , Danijela Djukic-Cosic , Aleksandra Buha Djordjevic and Luciano Saso (2022) PFAS Molecules: A Major Concern for the Human Health and the Environment <https://doi.org/10.3390/toxics10020044>

Mohamed Ateia Amith Maroli Nishanth Tharayil Tanju Karanfil (2018) The overlooked short- and ultrashort-chain poly- and perfluorinated substances: A review <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.12.186>

Linda G. T. Gaines, Gabriel Sinclair, and Antony J. Williams (2023) A proposed approach to defining per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) based on molecular structure and formula <https://doi.org/10.1002/ieam.4735>

Emily Hammel, Thomas F. Webster , Rich Gurney, Wendy Heiger-Bernays (2022) Implications of PFAS definitions using fluorinated pharmaceuticals DOI: <https://doi.org/10.1016/j.isci.2022.104020>

Ian T. Cousins, Jamie C. DeWitt, Juliane Glüge, Gretta Goldenman, Dorte Herzke, Rainer Lohmann, Carla A. Ng, Martin Scheringer and Zhanyun Wang (2020) The high persistence of PFAS is sufficient for their management as a chemical class DOI <https://doi.org/10.1039/D0EM00355G>

Robert C Buck,y James Franklin, z Urs Berger, Jason M Conder,k Ian T Cousins, Pim de Voogt, Allan Astrup Jensen,yy Kurunthachalam Kannan,zz Scott A Mabury and Stefan PJ van Leeuwen (2011) Perfluoroalkyl and Polyfluoroalkyl Substances in the Environment: Terminology, Classification, and Origins DOI: 10.1002/ieam.258

Feng Xiao (2017) Emerging poly- and perfluoroalkyl substances in the aquatic environment: A review of current literature <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.07.024>

Gabriel Jiménez-Skrzypek , Javier Gonzalez-S ´ alamo ´ , Javier Hernandez Borges (2023) Analytical methodologies and occurrence of per- and polyfluorinated alkyl substances – A review <https://doi.org/10.1016/j.jcoa.2023.100089>

Effrosyni Zafeiraki , Danae Costopoulou, Irene Vassiliadou , Evangelos Bakeas , Leondios Leondiadis (2019) Determination of perfluorinated compounds (PFCs) in various foodstuff packaging materials used in the Greek market <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.09.092>

Penelope A. Rice , Jessica Cooper, Sharon E. Koh-Fallet, Shruti V. Kabadi (2021) Comparative analysis of the physicochemical, toxicokinetic, and toxicological properties of ether-PFAS <https://doi.org/10.1016/j.taap.2021.115531>

Mohammad Feisal Rahman , Sigrid Peldszus, William B. Anderson (2013) Behaviour and fate of perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances (PFASs) in drinking water treatment: A review <https://doi.org/10.1016/j.watres.2013.10.045>

Heather D. Whitehead,Marta Venier, Yan Wu, Emi Eastman, Shannon Urbanik, Miriam L. Diamond, Anna Shalin, Heather Schwartz-Narbonne, Thomas A. Bruton, Arlene Blum, Zhanyun Wang, Megan Green, Meghanne Tighe, John T. Wilkinson, Sean McGuinness and Graham F. Peaslee (2021) Fluorinated Compounds in North American Cosmetics <https://doi.org/10.1021/acs.estlett.1c00240>

Minhee Kim , Loretta Y. Li , John R. Grace , Chaoyang Yue (2014) Selecting reliable physicochemical properties of perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances (PFASs) based on molecular descriptors <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2014.11.008>

Yu Wang, Wenguang Chang, Ling Wang, Yinfeng Zhang, Yuan Zhang, Man Wang, Yin Wang, Peifeng Li (2019) A review of sources, multimedia distribution and health risks of novel fluorinated alternatives <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2019.109402>

Zhanyun Wang, Jamie C. DeWitt, Christopher P. Higgins, and Ian T. Cousins (2017) A Never-Ending Story of Per- and Polyfluoroalkyl Substances (PFASs)? DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.est.6b04806>

UNEP Per- and Polyfluoroalkyl Substances (PFASs) <https://www.unep.org/topics/chemicals-and-pollution-action/pollution-and-health/persistent-organic-pollutants-pops/and>

Andreas Androulakakis , Nikiforos Alygizakis , Georgios Gkotsis , Maria-Christina Nika, Varvara Nikolopoulou , Erasmia Bizani , Elizabeth Chadwick , Alessandra Cincinelli , Daniela Claßen , Sara Danielsson , Rene W.R.J. Dekker , Guy Duke , Natalia Glowacka , Hugh A.H. Jansman , Oliver Krone , Tania Martellini , Paola Movalli , Sara Persson , Anna Roos , Emily O'Rourke , Ursula Siebert , Gabriele Treu , Nico W. van den Brink , Lee Anthony Walker , Rob Deaville , Jaroslav Slobodnik , Nikolaos S. Thomaidis (2022) Determination of 56 per- and polyfluoroalkyl substances in top predators and their prey from Northern Europe by LC-MS/MS <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.131775>

Justin Kidd, Emily Fabricatore, Dennis Jackson (2022) Current and future federal and state sampling guidance for per- and polyfluoroalkyl substances in environmental matrices <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.155523>

Hannah M. Starnes Kylie D. Rock Thomas W. Jackson Scott M. Belcher (2020) A Critical Review and Meta-Analysis of Impacts of Per- and Polyfluorinated Substances on the Brain and Behavior <https://doi.org/10.3389/ftox.2022.881584>

José L. Domingo, Martí Nadal (2019) Human exposure to per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) through drinking water: A review of the recent scientific literature <https://doi.org/10.1016/j.envres.2019.108648>

Katarzyna H. Kucharczyk, Ramona Darlington, Mark Benotti, Rula Deeb, Elisabeth Hawley (2017) Novel treatment technologies for PFAS compounds: A critical review <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.08.016>

Jort Hammer and Satoshi Endo (2022) Volatility and Nonspecific van der Waals Interaction Properties of Per- and Polyfluoroalkyl Substances (PFAS): Evaluation Using Hexadecane/Air Partition Coefficients <https://doi.org/10.1021/acs.est.2c05804>

Jonathan L. Barber, Urs Berger, bc Chakra Chaemfa, a Sandra Huber, b Annika Jahnke, dc Christian Temmed and Kevin C. Jones (2007) Analysis of per- and polyfluorinated alkyl substances in air samples from Northwest Europe DOI: <https://doi.org/10.1039/B701417A>

Ting Ruan, Guibin Jiang (2017) Analytical methodology for identification of novel per- and polyfluoroalkyl substances in the environment <https://doi.org/10.1016/j.trac.2017.07.024>

M. Zarebska, S. Bajkacz (2023) Poly- and perfluoroalkyl substances (PFAS) - recent advances in the aquatic environment analysis <https://doi.org/10.1016/j.trac.2023.117062>

Lutz Ahrens (2011) Polyfluoroalkyl compounds in the aquatic environment: a review of their occurrence and fate DOI: 10.1039/c0em00373e

Richard A. Brase, Elizabeth J. Mullin and David C. Spink (2021) Legacy and Emerging Per- and Polyfluoroalkyl Substances: Analytical Techniques, Environmental Fate, and Health Effects DOI: 10.3390/ijms22030995

Konstantinos Prevedouros, Ian T. Cousins, Robert C. Buck, and Stephen Korzeniowski (2006) Sources, Fate and Transport of Perfluorocarboxylates <https://doi.org/10.1021/es0512475>

Y. Manojkumar, Sridhar Pilli, P. Venkateswara Rao, Rajeshwar Dayal Tyagi (2023)
Sources, occurrence and toxic effects of emerging per- and polyfluoroalkyl substances
(PFAS) <https://doi.org/10.1016/j.ntt.2023.107174>

Andreas Androulakakis, Nikiforos Alygizakis, Erasmia Bizani and Nikolaos S.
Thomaidis (2022) Current progress in the environmental analysis of poly- and
perfluoroalkyl substances (PFAS) <https://doi.org/10.1039/D2VA00147K>

Tadeusz Górecki, Jacek Namieśnik (2002) Passive sampling
[https://doi.org/10.1016/S0165-9936\(02\)00407-7](https://doi.org/10.1016/S0165-9936(02)00407-7)

FoonYin Lai , Cassandra Rauert , Laura Gobelius , Lutz Ahrens (2019) A critical review
on passive sampling in air and water for per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs)
<https://doi.org/10.1016/j.trac.2018.11.009>

Raed Awad, Gunnar Thorsén, Michelle Nerentorp and Katarina Hansson (2023) Sampling
of PFAS in air urn:nbn:se:naturvardsverket:diva-10600

Md. Al Amin , Zahra Sobhani , Yanju Liu , Raja Dharmaraja , Sreenivasulu Chadalavada ,
Ravi Naidu , Justin M. Chalker , Cheng Fang (2020) Recent advances in the analysis of
per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS)—A review
<https://doi.org/10.1016/j.eti.2020.100879>

Shoji F. Nakayama, Mitsuha Yoshikane, Yu Onoda, Yukiko Nishihama, Miyuki
IwaiShimada , Mai Takagi , Yayoi Kobayashi , Tomohiko Isobe (2019) Worldwide trends
in tracing poly- and perfluoroalkyl substances (PFAS) in the environment
<https://doi.org/10.1016/j.trac.2019.02.011>

Annika Jahnke, Urs Berger (2008) Trace analysis of per- and polyfluorinated alkyl
substances in various matrices—How do current methods perform?
<https://doi.org/10.1016/j.chroma.2008.08.098>

John Horst, Craig Divine, Joe Quinnan, Johnsie Lang, Erika Carter, Theresa Guillette, Vivek Pulikkal (2022) Where Is the PFAS? Innovations in PFAS Detection and Characterization <https://doi.org/10.1111/gwmr.12502>

Kelsey Ng , Nikiforos Alygizakis , Andreas Androulakis , Aikaterini Galani , Reza Aalizadeh , Nikolaos S. Thomaidis , Jaroslav Slobodnik (2022) Target and suspect screening of 4777 per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) in river water, wastewater, groundwater and biota samples in the Danube River Basin <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2022.129276>

Kamrun Nahar, Noor Azwa Zulkarnain and Robert K. Niven (2023) A Review of Analytical Methods and Technologies for Monitoring Per- and Polyfluoroalkyl Substances (PFAS) in Water <https://doi.org/10.3390/w15203577>

Abd Ur Rehman, Michelle Crimi, Silvana Andreescu (2023) Current and emerging analytical techniques for the determination of PFAS in environmental samples <https://doi.org/10.1016/j.teac.2023.e00198>

Yanna Liu, Lisa A. D'Agostino, Guangbo Qu, Guibin Jiang, Jonathan W. Martin (2019) High-resolution mass spectrometry (HRMS) methods for nontarget discovery and characterization of poly- and per-fluoroalkyl substances (PFASs) in environmental and human samples <https://doi.org/10.1016/j.trac.2019.02.021>

Rachael Szafnauer, A. Marchione, Tom Hall Pittcon 2024: Pittcon 2024: Chromatographic Techniques Used to Detect PFAS LCGC Staff 25 Φεβρουαρίου 2024

Runoff Erika F. Houtz and David L. Sedlak (2012) Oxidative Conversion as a Means of Detecting Precursors to Perfluoroalkyl Acids in Urban <https://doi.org/10.1021/es302274g>

Ruth F. Menger a, Emily Funk b, Charles S. Henry, Thomas Borch (2021) Sensors for detecting per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS): A critical review of development challenges, current sensors, and commercialization obstacles <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2023.124434>

Aicha Tasfaout , Farah Ibrahim , Aoife Morrin , Hugues Brisset , Ilaria Sorrentino , Clément Nanteuil , Guillaume Laffite , Ian A. Nicholls , Fiona Regan , Catherine Branger (2023) Molecularly imprinted polymers for per- and polyfluoroalkyl substances enrichment and detection <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2023.124434>

Emily E. Harrison and Marcey L. Waters (2023) Detection and differentiation of per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) in water using a fluorescent imprint-and-report sensor array <https://doi.org/10.1039/D2SC05685B>

SCOOG HOLLER CROUCH APXEΣ ENOΓΓANHΣ ANAΛYΣHΣ 6^η EKΔOΣH

ITRC (2023) (<https://pfas-1.itrcweb.org/>)

(TRC)Laura Trozzolo, Jon Howard (January 11, 2024) Challenges Associated with Atmospheric Transport of PFAS <https://www.trccompanies.com/insights/challenges-associated-with-atmospheric-transport-of-pfas/>

OECD (2015) Environment, Health and Safety Publications Series on Risk Management No. 30 WORKING TOWARDS A GLOBAL EMISSION INVENTORY OF PFAS: FOCUS ON PFCAS - STATUS QUO AND THE WAY FORWARD <https://doi.org/10.1787/f7f30439-en>

OECD (2011) Environment, Health and Safety Publications Series on Risk Management No. 24 PFCs: Outcome of the 2009 survey

Survey on the production, use and release of PFOS, PFAS, PFOA PFCA, their related substances and products/mixtures containing these substances [https://one.oecd.org › env › mono\(2011\)1 › pdf](https://one.oecd.org › env › mono(2011)1 › pdf)

Μέθοδος 537.1 Determination of Selected Perfluorinated Alkyl Acids in Drinking Water by Solid Phase Extraction and Liquid Chromatography/Tandem Mass Spectrometry(LC/MS/MS), https://cfpub.epa.gov/si/si_public_record_report.cfm?dirEntryId=348508&Lab=CESER&simpleSearch=0&showCriteria=2&searchAll=537.1&TIMSType=&dateBeginPublishedPresented=03%2F24%2F2018

(ανάκτηση 2024) Μέθοδος 537.1 EPA Document #: EPA/600/R-20/006 J.A. Shoemaker and D.R. Tettenhorst, Office of Research and Development

Method 533: Determination of Per- and Polyfluoroalkyl Substances in Drinking Water by Isotope Dilution Anion Exchange Solid Phase Extraction and Liquid Chromatography/Tandem Mass Spectrometry, EPA Document No. 815-B-19-020 Laura Rosenblum, Steven C. Wendelken (2019)
<https://www.epa.gov/dwanalyticalmethods/method-533-determination-and-polyfluoroalkyl-substances-drinking-water-isotope> (ανάκτηση 2024)

EPA: 8327: Per-and Polyfluoroalkyl Substances (PFAS) by Liquid Chromatography/Tandem Mass Spectrometry (LC/MS/MS). Available online: https://www.nemi.gov/methods/method_summary/13016/ (ανάκτηση 2024).
ΜΕΘΟΔΟΣ 8327(2021)

SW-846 Test Method 3512: Solvent Dilution of Non-Potable Waters bject technology.
<https://www.epa.gov/hw-sw846/sw-846-test-method-3512-solvent-dilution-non-potable-waters>

Field Data Informing OTM-45 Analytical Performance
https://cfpub.epa.gov/si/si_public_record_report.cfm?Lab=CEMM&dirEntryId=356159

Method 1621, Determination of Adsorbable Organic Fluorine (AOF) in Aqueous Matrices by Combustion Ion Chromatography (CIC)
<https://www.epa.gov/system/files/documents/2024-01/method-1621-for-web-posting.pdf>

3rd Draft Method 1633 Analysis of Per- and Polyfluoroalkyl Substances (PFAS) in Aqueous, Solid, Biosolids, and Tissue Samples by LC-MS/MS
<https://nepis.epa.gov/Exe/ZyPURL.cgi?Dockey=P101687F.txt>

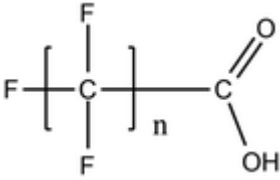
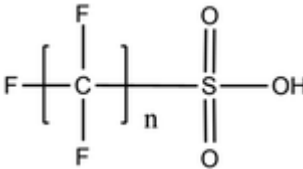
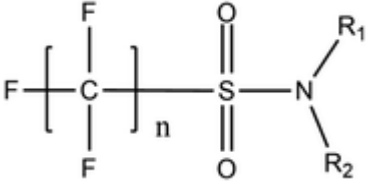
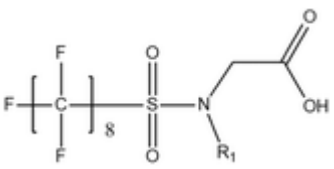
ASTM D7979-17 Standard Test Method for Determination of Per- and Polyfluoroalkyl Substances in Water, Sludge, Influent, Effluent and Wastewater by Liquid

Chromatography Tandem Mass Spectrometry (LC/MS/MS) (2019)

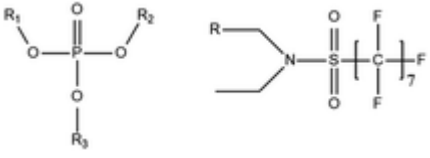
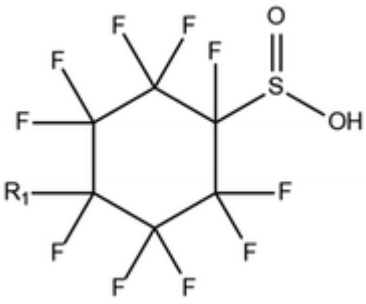
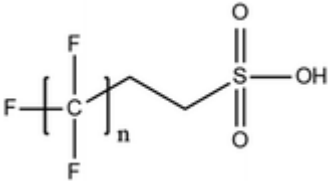
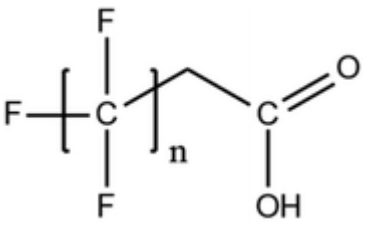
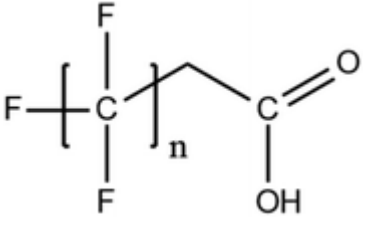
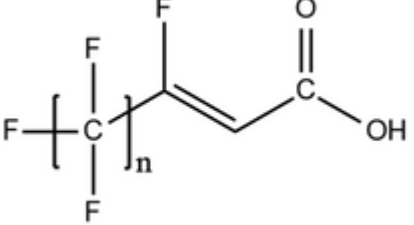
<https://www.astm.org/d7979-17.html>

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Α

Κατάλογος των πολυ- και υπέρ-φθοροαλκυλ ενώσεων (PFAs) και η δομή τους.
Andreas Androulakakis et al.(2022)

Group	Compound name	Acronym	Structure
Perfluoroalkyl carboxylic acids (PFCAs)	Trifluoroacetic acid ($n = 1$)	TFA	
	Perfluoropropanoic acid ($n = 2$)	PFPrA	
	Perfluorobutanoic acid ($n = 3$)	PFBA	
	Perfluoropentanoic acid ($n = 4$)	PFPeA	
	Perfluorohexanoic acid ($n = 5$)	PFHxA	
	Perfluoroheptanoic acid ($n = 6$)	PFHpA	
	Perfluorooctanoic acid ($n = 7$)	PFOA	
	Perfluorononanoic acid ($n = 8$)	PFNA	
	Perfluorodecanoic acid ($n = 9$)	PFDA	
	Perfluoroundecanoic acid ($n = 10$)	PFUnDA	
	Perfluorododecanoic acid ($n = 11$)	PFDoDA	
	Perfluorotridecanoic acid ($n = 12$)	PFTriDA	
	Perfluorotetradecanoic acid ($n = 13$)	PFTeDA	
	Perfluorohexadecanoic acid ($n = 15$)	PFHxDA	
	Perfluorooctadecanoic acid ($n = 17$)	PFODA	
Perfluoroalkyl sulphonic acids (PFSAs)	Perfluorobutane sulphonic acid ($n = 4$)	PFBS	
	Perfluoropentane sulphonic acid ($n = 5$)	PFPeS	
	Perfluorohexane sulphonic acid ($n = 6$)	PFHxS	
	Perfluoroheptane sulphonic acid ($n = 7$)	PFHpS	
	Perfluorooctane sulphonic acid ($n = 8$)	PFOS	
	Perfluorononane sulphonic acid ($n = 9$)	PFNS	
	Perfluorodecane sulphonic acid ($n = 10$)	PFDS	
	Perfluorododecane sulphonic acid ($n = 12$)	PFDoDS	
Perfluoroalkane sulphonamides (FASAs)	Perfluorooctane sulphonamide ($n = 8$, $R_1 = H$, $R_2 = H$)	FOSA	
	N-Methyl fluorobutane sulphonamide ($n = 4$, $R_1 = H$, $R_2 = H$)	MeFBSA	
	N-Methyl fluorooctane sulphonamide ($n = 8$, $R_1 = CH_3$, $R_2 = H$)	MeFOSA	
	N-Ethyl fluorooctane sulphonamide ($n = 8$, $R_1 = C_2H_5$, $R_2 = H$)	EtFOSA	
N-Alkyl perfluoroalkane sulphonamido acetic acids (FASAAs)	Perfluorooctane sulphonamidoacetic acid ($R_1 = H$)	FOSAA	
	N-Methyl fluorooctane sulphonamidoacetic acid ($R_1 = CH_3$)	MeFOSAA	
	N-Ethyl fluorooctane sulphonamidoacetic acid ($R_1 = C_2H_5$)	EtFOSAA	

Group	Compound name	Acronym	Structure
N-Alkyl perfluoroalkane sulphonamido ethanols (FASEs)	2-(N-Methyl fluoroctane sulphonamido)-ethanol ($R_1 = CH_3$)	MeFOSE	
Perfluoroalkyl phosphonic acids (PFPAs)	2-(N-Ethyl fluoroctane sulphonamido)-ethanol ($R_1 = C_2H_5$)	EtFOSE	
	Perfluorohexane phosphonic acid ($n = 6$)	PFHxPA	
	Perfluorooctane phosphonic acid ($n = 8$)	PFOPA	
	Perfluorodecane phosphonic acid ($n = 10$)	PFDPA	
Perfluoroalkyl phosphinic acids (PFPiAs)	6 : 6 Perfluoroalkyl phosphinic acid ($m = 6, n = 6$)	6 : 6 PFPiA	
	6 : 8 Perfluoroalkyl phosphinic acid ($m = 6, n = 8$)	6 : 8 PFPiA	
	8 : 8 Perfluoroalkyl phosphinic acid ($m = 8, n = 8$)	8 : 8 PFPiA	
Perfluoroalkyl iodides (PFAIs)	Perfluorohexyl iodide ($n = 6$)	PFHxI	
	Perfluorooctyl iodide ($n = 8$)	PFOI	
	Perfluorodecyl iodide ($n = 10$)	PFDI	
Perfluoroether carboxylic acids (PFECAs)	Hexafluoropropylene oxide dimer acid	HFPO-DA (trade name: GenX)	
	Hexafluoropropylene oxide trimer acid	HFPO-TA	
	4,8-Dioxa-3H-perfluorononanoic acid	ADONA	
	6 : 2 Chlorinated polyfluorinated ether sulphonic acid ($n = 6$)	6 : 2 Cl-PFESA (trade name: F- 53B)	

Group	Compound name	Acronym	Structure
Perfluorooctane sulphonamido ethanol- based phosphate esters (SAmPAPs)	8 : 2 Chlorinated polyfluorinated ether sulphonic acid ($n = 8$)	8 : 2 Cl-PFESA	
	10 : 2 Chlorinated polyfluorinated ether sulphonic acid ($n = 10$)	10 : 2 Cl- PFESA	
	Phosphate diester of <i>N</i> - ethylperfluorooctane sulphonamido ethanol ($R_1 = R$, $R_2 = R$, $R_3 = H$)	SAmPAP diester	
	Phosphate triester of <i>N</i> - ethylperfluorooctane sulphonamido ethanol ($R_1 = R$, $R_2 = R$, $R_3 = R$)	SAmPAP triester	
Cyclic perfluoroalkyl sulphonic acids (cyclic PFSA)	Perfluoromethylcyclohexane sulphonic acids ($R_1 = CH_3$)	PFMeCHS	
	Perfluoroethylcyclohexane sulphonic acids ($R_1 = C_2H_5$)	PFECHS	
Fluorotelomer sulphonic acids (FTSAs)	$n : 2$ Fluorotelomer sulphonic acids ($n = 4, 6, 8, 10$)	$n : 2$ FTSA	
Fluorotelomer carboxylic acids (FTCAs)	$n : 2$ Fluorotelomer carboxylic acids ($n = 6, 8, 10$)	$n : 2$ FTCA	
	$n : 3$ Fluorotelomer carboxylic acids ($n = 5, 7$)	$n : 3$ FTCA	
Fluorotelomer unsaturated carboxylic acids (FTUCAs)	$n : 2$ Fluorotelomer unsaturated carboxylic acids ($n = 6, 8, 10$)	$n : 2$ FTUCA	

Group	Compound name	Acronym	Structure
Fluorotelomer olefins (FTOs)	$n : 2$ Fluorotelomer olefins ($n = 6, 8, 10$)	$n : 2$ FTO	
Fluorotelomer alcohols (FTOHs)	$n : 2$ Fluorotelomer alcohols ($n = 4, 6, 8, 10, 12$)	$n : 2$ FTOH	
Fluorotelomer iodides (FTIs)	$n : 2$ Fluorotelomer iodides ($n = 4, 6, 8$)	$n : 2$ FTI	
Fluorotelomer acrylates (FTACs)	$n : 2$ Fluorotelomer acrylates ($n = 4, 6, 8, 10, 12$)	$n : 2$ FTAC	
Fluorotelomer methacrylates (FTMACs)	$n : 2$ Fluorotelomer methacrylates ($n = 6, 8$)	$n : 2$ FTMAC	
Polyfluoroalkyl phosphate monoesters (monoPAPs)	$n : 2$ Polyfluoroalkyl phosphate monoesters ($n = 4, 6, 8, 10$)	$n : 2$ monoPAP	
Polyfluoroalkyl phosphate diesters (diPAPs)	$n : 2$ Polyfluoroalkyl phosphate diesters ($m = n = 4, 6, 8, 10$) $4 : 2/n : 2$ Polyfluoroalkyl phosphate diesters ($m = 4, n = 4, 6$) $6 : 2/n : 2$ Polyfluoroalkyl phosphate diesters ($m = 6, n = 6, 8, 10, 12, 14$) $8 : 2/n : 2$ Polyfluoroalkyl phosphate diesters ($m = 8, n = 8, 10, 12$) $10 : 2/10 : 2$ Polyfluoroalkyl phosphate diesters ($m =$	$n : 2$ diPAP $4 : 2/n : 2$ diPAP $6 : 2/n : 2$ diPAP $8 : 2/n : 2$ diPAP	

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Β

Οι πιο συχνά χρησιμοποιούμενες αναλυτικές μέθοδοι στον προσδιορισμό των PFAs σε υδατικά δείγματα.
M.Zarebska et al.,2023

Compounds	Matrix	Sample preparation	Stationary phase	Chromatographic conditions	Detection	LOD/LOQ, ng/L	Linearity range, ng/L	Recovery, %	Ref.
PFBS, PFHxA, PFHpA, PFOA, PFNA, PFOS	river water	SPE (Oasis HLB, 200 mg) <u>Conditioning</u> : 10 ml ethyl acetate, 10 mL methanol, 10 mL Milli Q water <u>Sample loading</u> : 1 L of sample + 100 μ L (2 mg/L) isotope IS, 10 mL/min <u>Drying</u> : N ₂ , 30 min <u>Analyte elution</u> : 10 mL ethyl acetate, 5 mL/min + 10 mL methanol with 0.1% ammonium <u>Evaporation</u> : to dryness with N ₂ <u>Dissolving</u> : 0.2 mL in eluent A	Acquity UPLC BEH C18, (1.7 μ m, 50 \times 2.1 mm)	<u>Gradient elution</u> : A. water – methanol (95:5%; v/v) with 0.1% acetic acid B. acetonitrile – methanol (50:50%; v/v) with 0.1% acetic acid <u>Flow rate</u> : 0.6 mL/min <u>Injection volume</u> : 5 μ L <u>Time</u> : 10 min	LC-MS/MS	LOD 0.2–1.5 LOQ 0.6–3.2	0.2–50.0	43–170	[39]
PFOS, PFOA, PFHxA, PFHpA, PFHxS, PFPeA, PFBA, PFNA, PFDA, PFBS	surface water, ground water	SPE (Oasis WAX, 6 mL, 150 mg) <u>Sample loading</u> : 500 mL of sample, 4 mL/min <u>Drying</u> : N ₂ , 20 min <u>Analyte elution</u> : 2 mL methanol + 4 mL 0.1% (v/v) ammonium in methanol <u>Evaporation</u> : to dryness with N ₂ <u>Dissolving</u> : 0.2 mL water – methanol (70:30%; v/v)	Betasil C18 (3 μ m, 50 \times 2.1 mm) 30 °C	<u>Gradient elution</u> : A. methanol B. 2 mM ammonium acetate in water – methanol (9:1; v/v) <u>Flow rate</u> : 0.3 mL/min <u>Injection volume</u> : 10 μ L <u>Time</u> : 10 min	LC-MS/MS (–) ESI	LOD 2	2–80	58–128	[37]
OBS, PFOS, PFBS, PFBA, PFPeA, PFHxA, PFHpA, PFOA, PFNA	surface water	SPE (Oasis WAX, 6 mL, 150 mg) <u>Conditioning</u> : 4 mL 0.1% ammonium hydroxide in methanol, 4 mL methanol, 4 mL water, 1 drop/s <u>Sample loading</u> : 200 mL of sample + 2 ng isotope IS, filtration 0.4 μ m GF + filter washing with 5 mL methanol <u>Column washing</u> : 4 mL buffer (25 mM acetic acid/ammonium acetate pH 4) + 8 mL water <u>Cartridge centrifugation</u> : 10 min, 3000 rpm	ODS-Acclaim 120C18 (5 μ m, 150 \times 4.6 mm) PFAS-Aquity HSS PFP (1.8 μ m, 50 \times 2.1 mm)	<u>Gradient elution</u> : OBS A. methanol B. 50 mM ammonium acetate in water PFAS A. 20 mM ammonium hydroxide B. 20 mM formic acid in water (pH 4) <u>Flow rate</u> : OBS – 1 mL/min; PFAS – 0.25 mL/min <u>Injection volume</u> : 10 μ L <u>Time</u> : OBS – 10 min; PFAS – 28 min	LC-MS/MS Orbitrap (–) ESI	MLD 0.02–0.32 MLQ 0.05–0.96	–	86–110	[93]

Compounds	Matrix	Sample preparation	Stationary phase	Chromatographic conditions	Detection	LOD/LOQ, ng/L	Linearity range, ng/L	Recovery, %	Ref.
PFHxS, PFHpA, PFOA, PFOS, PFNA, PFDA	tap water, barrelled drinking water, pond water, port water	<u>Analyte elution:</u> 4 mL methanol + 4 mL 0.1% ammonium hydroxide in methanol <u>Evaporation:</u> to 1 mL with N ₂ SPE (bamboo charcoal-packed cartridge, 300 mg) <u>Rinsing:</u> water and acetone <u>Conditioning:</u> 5 mL water + 5 mL acetone <u>Sample loading:</u> 100 mL of sample, 5 mL/min <u>Column washing:</u> 10 mL water <u>Drying:</u> 5 min <u>Analyte elution:</u> 12 mL acetone <u>Evaporation:</u> 40 °C, N ₂ <u>Dissolving:</u> 1 mL methanol	Agilent HDB-C18 (3.5 μm, 150 × 2.1 mm) 40 °C	<u>Gradient elution:</u> A. 5 mM ammonium acetate B. methanol <u>Flow rate:</u> 0.4 mL/min <u>Injection volume:</u> 10 μL <u>Time:</u> 17 min	LC-MS/MS (-) ESI	LOD 0.01–1.15 LOQ 0.03–3.85	0.0–1000	83.4 – 117.2	[5, 1]
PFBS, PFPeA, PFHxS, PFHpA, PFOA, PFOS, PFNA, PFDA	drinking water, ground water, surface water, influents and effluents of WWTP	Sample 0.1 mL ultracentrifugation in PP Eppendorf + IS	Acquity UPLC BEH C18 (1.7 μm, 100 × 2.1 mm) <u>Delay column:</u> C18 (100 × 4.6 mm); 50 °C	<u>Gradient elution:</u> A. water – methanol (95:5; v/v) with 2 mM ammonium acetate B. methanol with 2 mM ammonium acetate <u>Flow rate:</u> 0.5 mL/min <u>Injection volume:</u> 100 μL <u>Time:</u> 20 min	LC-MS/MS Direct injection	MDL 0.01–0.44	0.03–250	–	[5, 5]
PFOA, PFOS, PFNA, PFHxS, PFBS, PFOSA, MeFOSA, EtFOSA, MeFOSE, EtFOSE	tap water	SPE (Oasis-WAX, 6 mL, 150 mg) <u>Conditioning:</u> 6 mL methanol with 0.1% NH ₄ OH + 6 mL water <u>Sample loading:</u> 500 mL of sample + 30 μL IS (1 ng/μL), 1 drop/s <u>Drying:</u> vacuum, 30 min <u>Analyte elution:</u> 6 mL methanol with 0.1% NH ₄ OH <u>Evaporation:</u> to 0.5 mL <u>Filtration:</u> 0.2 μL syringe filter <u>Concentration:</u> to 200 μL	Restek Raptor C18 (1.8 μm, 50 × 2.1 mm)	<u>Gradient elution:</u> A. 5 mM ammonium formate in water B. 5 mM ammonium formate in methanol <u>Flow rate:</u> 0.4 mL/min <u>Time:</u> 8 min	LC-ToF-MS ESI	–	–	–	[5, 6]

Compounds	Matrix	Sample preparation	Stationary phase	Chromatographic conditions	Detection	LOD/LOQ, ng/L	Linearity range, ng/L	Recovery, %	Ref.
PFBA – PFHxDA, PFBS, PFHxS, PFOS, PFDS, F–53B, 9Cl-PF3ONS	river water	SPE (Oasis WAX) <u>Conditioning</u> : 4 mL 0.1% NH ₄ OH in methanol + 4 mL methanol + 4 mL water <u>Sample loading</u> : 800 mL of sample + 5 ng isotope IS, 1 drop/s <u>Column washing</u> : 4 mL 25 mM ammonium acetate <u>Analyte elution</u> : 4 mL methanol + 4 mL 0.1% NH ₄ OH in methanol <u>Evaporation</u> : to 0.5 mL with N ₂ <u>Filtration</u> : NY	ZORBAX Eclipse Plus C18 (3.5 μm, 100 × 2.1 mm) 40 °C	<u>Gradient elution</u> : A. 2 mM ammonium acetate B. acetonitrile <u>Flow rate</u> : 0.3 mL/min <u>Injection volume</u> : 5 μL <u>Time</u> : 20 min	LC-MS/MS (–) ESI	LOD 0.9–46.0 LOQ 6–313	–	81–110	[5, 7]
PFBA – PFTeDA, PFHxS, PFOS	lake water, river water	SBSE 10 mL of (sample + methanol – water (1:1; v/v)), pH adjusting to 3 with formic acid) to 30 mL PP bottle + poly(VI-EGDMA) monolith coated stir bar, 800 rpm, 60 min; deionized water washing; filter paper drying; PFAS desorption by 300 μL methanol with 0.4% ammonia under 10 min sonification; N ₂ evaporation, 40 °C; re-dissolving 100 μL methanol with 1 ng/mL isotope IS; centrifugation 10000 rpm, 5 min	Acclaim 120C18 (5 μm, 150 × 4.6 mm)	<u>Gradient elution</u> : A. methanol B. 50 mM ammonium acetate <u>Flow rate</u> : 1 mL/min <u>Injection volume</u> : 10 μL <u>Time</u> : 10 min	LC-MS/MS (–) ESI	LOD 0.06–0.4	0.2–400	80–122	[6, 1]
PFBA, PFPeA, PFDoDA, PFTeDA, PFOcDA, PFPeA, PFDA, PFUnDA, PFHxDA, PFHxA, PFOA, PFNA,	ground water, surface water	Sample filtration 0.45 μm SPE (Oasis WAX, 6 mL, 150 mg) <u>Conditioning</u> : 4 mL 0.1% ammonia in methanol + 4 mL methanol + 4 mL water, 2 drops/s <u>Sample loading</u> : 2000 mL of sample, 3 drops/s <u>Column washing</u> : 4 mL 25 mM/L acetate buffer pH 4 <u>Drying</u> : vacuum	YMC Triart C18 (5 μm, 150 × 4.6 mm) 40 °C	<u>Gradient elution</u> : A. 10 mM ammonium acetate, pH 5 B. methanol <u>Flow rate</u> : 0.8 mL/min <u>Injection volume</u> : 10 μL <u>Time</u> : 40 min	LC-MS/MS (–) ESI	LOD 0.1–0.5	10–100000	–	[6, 3]

Compounds	Matrix	Sample preparation	Stationary phase	Chromatographic conditions	Detection	LOD/LOQ, ng/L	Linearity range, ng/L	Recovery, %	Ref.
PFBS, PFHxS		<u>Analyte elution:</u> 4 mL methanol + 4 mL 0.1% ammonia in methanol <u>Evaporation:</u> to 1 mL with N ₂							
PFBA – PFTeDA, PFHxDa, PFOcDA, PFBS, PFHxS, PFOS, PFDS, FOSA, MeFOSA , EtFOSA, MeFOSE, EtFOSE, FOSAA, MeFOSA A, EtFOSAA , 6:2 FTSA	wastewater , surface water	Sample Filtration GE 0.7 μm; SPE (Oasis WAX, 6 mL, 150 mg) <u>Conditioning:</u> 4 mL 0.1% ammonium hydroxide in methanol + 4 mL methanol + 4 mL water <u>Sample loading:</u> 500 mL of sample + 100 μL isotope IS (20 pg/μL), 1 drop/s <u>Column</u> <u>washing:</u> 4 mL 25 mM ammonium acetate (pH 4) in water, 3000 rpm, 2 min <u>Analyte elution:</u> 4 mL methanol + 4 mL 0.1% ammonium hydroxide in methanol <u>Evaporation:</u> to 1 mL with N ₂	<u>Pre-column</u> Hypersil Gold (5 μm, 10 × 2.1 mm) Betasil C18 (5 μm, 50 × 2.1 mm) 30 °C	<u>Gradient elution:</u> A. 10 mM ammonium acetate in methanol B. 10 mM ammonium acetate in water <u>Flow rate:</u> 0.2 mL/min <u>Injection volume:</u> 10 μL <u>Time:</u> 40 min	LC-MS/MS (-) ESI	LOD 0.05– 1.79 LOQ 0.17– 5.89	50– 40000	39– 113	[5 9]
TFA, PFPrA, PFBA, PFPeA, PFHxA, PFHpA, PFOA	tap water, ground water, surface water, natural spring water	SPE (Oasis WAX, 6 mL, 150 mg; Strata X-AW, 6 mL, 200 mg) <u>Conditioning:</u> 2 × 3 mL 0.2% ammonium hydroxide in methanol + 3 mL methanol + 3 mL water with pH 3 <u>Sample loading:</u> 50 mL of sample + isotope IS (12.5 ng TFC and 2 ng PFCAs) + 0.25 mL methanol, pH adjusting to 3.9 with 5% HCl; 1 mL/min <u>Drying:</u> N ₂ <u>Column</u> <u>washing:</u> preceded connection of SPE cartridge to regenerated cellulose syringe filter (Chromafil Xtra RC 0.45 μm); 2 × 3 mL 0.2% ammonium hydroxide in	Kinetex C18	<u>Gradient elution:</u> A. 3.4 mM ammonium acetate B. acetonitrile <u>Flow rate:</u> 0.7 mL/min <u>Injection volume:</u> 10 μL <u>Time:</u> 10 min	LC-MS/MS (-) ESI	LOD 0.1–5.5 LOQ 0.6–26.0	1–1500	83– 107	[5 4]

Compounds	Matrix	Sample preparation	Stationary phase	Chromatographic conditions	Detection	LOD/LOQ, ng/L	Linearity range, ng/L	Recovery, %	Ref.
MeFOSA, EtFOSA, MeFOSE, EtFOSE, 4/6/8/10:2FTS, MeFTOH	river water	methanol <u>Evaporation</u> : to dryness with N ₂ , 4 °C <u>Dissolving</u> : 0.4 mL methanol – water (3:7; v/v)	Accucore C18 (2.6 μm, 100 × 2.1 mm)	<u>Gradient elution</u> : A. methanol B. water <u>Flow rate</u> : 0.3 mL/min <u>Injection volume</u> : 10 μL <u>Time</u> : 19 min	LC-MS/MS (-) APCI APPI	MLOD 0.3–6.0 MLOQ 1–20	1–2000	78–100	[5, 3]
		SPE (Oasis HLB, 6 mL, 500 mg) <u>Conditioning</u> : 20 mL methanol + 20 mL water <u>Drying</u> : N ₂ , 15 min <u>Sample loading</u> : 500 mL of sample, 10 mL/min <u>Column washing</u> : 10 mL methanol – water (5:95; v/v) <u>Analyte elution</u> : 4 mL methanol <u>Dilution</u> : 1 mL eluent + 3 mL water							
PFBA, PFPeA, PFHxA, PFOA, PFNA, PFDA	tap water, river water, wastewater	MA/MMF-SPME 20 mL of sample + isotope IS (10 μg/L), pH 7–25 mL vial, monolithic parts of MA/MMF-SPME immersed into the sample solution, 50 min, 300 rpm <u>Analyte elution</u> : 0.4 mL ACN – TFA (99:1; v/v), 15 min, 300 rpm; evaporation with N ₂ to dryness; dissolution in 0.1 mL methanol	Kinetex C18 (2.6 μm, 100 × 3 mm) 10 °C	<u>Gradient elution</u> : A. 0.1% formic acid in water B. 0.1% formic acid in acetonitrile <u>Flow rate</u> : 0.25 mL/min <u>Injection volume</u> : 10 μL <u>Time</u> : 28 min	LC-MS/MS (-) ESI	LOD 0.4–4.4 LOQ 1.32–14.5	2.5–50000	81.2–119.0	[8, 2]
PFOA, PFOS, PFHxA, PFNA, PFDA, PFUnDA, PFDoDA, PFHxS	wastewater	SPE (Oasis HLB, Strata-X) <u>Sample loading</u> : 50 mL of influents/100 mL-effluents, pH adjusting to pH 7 + IS (10 ng) <u>Drying</u> : vacuum <u>Analyte elution</u> : 2 mL acetone + 6 mL methanol + 5 mL DCM <u>Clean up</u> : Envicarb (250 mg, 3 mL); <u>Evaporation</u> : to 1 mL + isotope IS	Gemini NX C18 (3 μm, 50 × 2 mm) <u>Delay column</u> : Restek C18 (20 × 4 mm)	<u>Gradient elution</u> : A. 10% methanol with 5 mM ammonium acetate B. 90% methanol with 5 mM ammonium acetate	LC-MS/MS (-) ESI	–	–	–	[7, 2]
PFOS,	seawater	VALLME	Luna C18 (3 μm,	<u>Gradient elution</u> :	LC-Orbitrap HRMS (-)	LOD	0.7–12.0	95–	[

Compounds	Matrix	Sample preparation	Stationary phase	Chromatographic conditions	Detection	LOD/LOQ, ng/L	Linearity range, ng/L	Recovery, %	Ref.
PFOA, FOSA, N-MeFOSA, N-EtFOSA		35 mL of sample to 50 mL centrifuge tube +20 µL isotope IS (50 µg/L); agitation with z 100 µL 1-octanol, 5 min, 1800 rpm; centrifugation 3500 rpm, 3 min; droplets of 1-octanol adjusted to 1 mL with methanol – water (75:25; v/v); filtration OlimPeak 0.2 µm	150 × 2 mm) 40 °C	A. 2 mM ammonium acetate in water pH 6 B. methanol <u>Flow rate:</u> 0.22 mL/min <u>Injection volume:</u> 20 µL <u>Time:</u> 26 min	ESI	0.2–3.0 LOQ 0.7–6.6		105	[5, 2]
PFOS, PFDA, PFUnDA, PFDoDA, FOSA, PFTrDA, PFNA, PFTeDA, PFHxS	surface water, wastewater	SPE (Strata X-AW, 3 mL, 200 mg) <u>Conditioning:</u> 3 mL 1% ammonium in MTBE – methanol (90:10; v/v) + 3 mL methanol + 3 mL water <u>Sample loading:</u> 200 mL of sample + 100 µL isotope IS (500 pg/µL) + 100 µL formic acid; 5 mL/min <u>Column washing:</u> 1 mL 2% formic acid + 2 mL methanol <u>Drying:</u> vacuum, 30 min <u>Analyte elution:</u> 7 mL 1% ammonium in MTBE – methanol (90:10; v/v) Clean-up SPE (Enviro-Clean CUCARB 100 mg, 1 mL) <u>Conditioning:</u> 3 mL 1% ammonium in MTBE – methanol (90:10; v/v) Further as above <u>Evaporation:</u> to dryness with N ₂ , 40 °C <u>Dissolving:</u> 100 µL methanol	Kinetex C18 (1.7 µm, 50 × 3 mm) 40 °C	<u>Gradient elution:</u> A. 10 mM ammonium formate in acetonitrile (90:10 v/v) B. methanol – acetonitrile (50:50; v/v) <u>Flow rate:</u> 0.3 mL/min <u>Injection volume:</u> 5 µL <u>Time:</u> 5.5 min	LC-Orbitrap HRMS (–) HESI	iLOQ 0.05– 0.35 pg	0.005–5	98– 113	[4, 8]
PFBS, PFHxS, PFOS, PFDS, 4:2FTS, 6:2FTS,	river water	SPE (Sep-Pak Vac C18, 6 mL, 500 mg; Oasis HLB, 6 mL 500 mg) <u>Conditioning:</u> 4 mL methanol + 4 mL water <u>Sample loading:</u> 200 mL of sample + IS	Acquity C18 (1.7 µm, 100 × 2.1 mm) 35 °C	<u>Gradient elution:</u> A. 1 mM ammonium acetate in methanol B. 1 mM ammonium acetate in water <u>Flow rate:</u> 0.3 mL/min <u>Injection volume:</u> 5 µL	LC-Orbitrap HRMS (–) ESI LC-MS/MS (–) ESI	HRMS 02–440 MS/MS 0.1– 424.0	–	63– 103	[6, 8]

Compounds	Matrix	Sample preparation	Stationary phase	Chromatographic conditions	Detection	LOD/LOQ, ng/L	Linearity range, ng/L	Recovery, %	R _f
8:2FTS, 6:2Cl-PFAES		(10 ng/L), 5–6 mL/min <u>Drying</u> : vacuum, 30 min <u>Analyte elution</u> : 8 mL methanol SPE (Oasis WAX, 500 mg, 6 mL) <u>Conditioning</u> : 4 mL methanol + 4 mL 0.1% ammonia in methanol + 4 mL water <u>Sample loading</u> : 200 mL of sample + IS (10 ng/L), 5–6 mL/min <u>Column</u> <u>washing</u> : methanol 4 mL 25 mM CH ₃ CO ₂ H/CH ₃ CO ₂ NH ₄ <u>Drying</u> : vacuum, 30 min <u>Analyte elution</u> : 4 mL 0.1% ammonia in methanol <u>Evaporation</u> : to dryness <u>Dilution</u> : to 1 mL in methanol – water (7:3; v/v)		<u>Time</u> : 7 min					
PFBA, PFPe, APFHxA, PFHpA, PFOA, PFOS	tap and river water	US-DLLME-SFO pH adjusting to 1 with 0.5 mol/L HCl; 10 mL of sample + IS to achieve 10 µg/L + 80 µL 1- undecanol (extraction solvent) + 500 µL methanol (disperser solvent); ultrasonication 5 min; centrifugation 4000 rpm, 5 min; ice bath 5 min; solidified droplets dilution with 1 mL methanol	Zorbax Eclipse XDB C18 (1.8 µm, 50 × 4.6 mm) 25 °C	<u>Gradient elution</u> : A. methanol B. 5 mM ammonium acetate in water <u>Flow rate</u> : 0.5 mL/min <u>Time</u> : 22 min	LC-MS/MS (–) ESI	LOD 1–324 LOQ 4–1080	0.01– 1000	15– 105	[3 6]
PFBA – PFHpA, PFOA, PFNA-PDDoDA, PFSA	ground water, drinking water, wastewater	SPE (Oasis HLB, 60 mg) <u>Conditioning</u> : 5 mL methanol + 3 mL water <u>Sample loading</u> : 100 mL raw wastewater/200 mL treated wastewater/400 mL surface water/500 mL ground water + 2 ng isotope IS <u>Drying</u> : vacuum	After SPE <u>Analytical column</u> XTerra C18 (3.5 µm, 100 × 2.1 mm) On-line SPE <u>Preconcentration</u> <u>column</u> : Hypersil Gold aQ (12 µm, 20 × 2.1 mm) <u>Analytical</u> <u>column</u> : Hypersil Gold PFP (1.9 µm, 50 × 2.1 mm)	After SPE <u>Gradient elution</u> : A. 10 mM ammonium acetate in acetonitrile B. acetonitrile <u>Injection volume</u> : 10 µL On-line SPE Preconcentration on column <u>Isocratic elution</u> : 2 mM ammonium	LC-MS/MS (–) ESI	LOQ 0.2–1.6	2–200	53– 97	[6 0]

Compounds	Matrix	Sample preparation	Stationary phase	Chromatographic conditions	Detection	LOD/LOQ, ng/L	Linearity range, ng/L	Recovery, %	Ref.
		<u>Analyte elution:</u> 2 mL methanol <u>Evaporation:</u> to dryness with N ₂ <u>Dilution:</u> to 200 µL with methanol – water (40:60; v/v) On-line SPE 10 mL of sample, pH adjusting to 3 with 50 µL formic acid + 25 µL isotope IS (40 ng/mL)		acetate with 5% methanol Analytical column <u>Gradient elution:</u> A. 2 mM ammonium acetate with 5% methanol B. methanol <u>Flow rate:</u> 0.3 mL/min					
N-EtFOSAA, N-MeFOSA, PFBS, PFDA, PFDoA, PFHpA, PFHxS, PFHxA, PFNA, PFOS, PFOA, PFTeDA, PFTrDA, PFUdA	tap water	ICECLES 10 mL of sample to 20 mL scintillation vial with a sorptive stir bar; cooling up to –5 °C; stirring 1200 rpm, 2 h, 300 rpm; stir bar placing into HPLC vial insert	Poroshell C18 (5 µm, 100 × 4.6 mm) <u>Delay column</u> Eclipse HDB-C18 (2.7 µm, 50 × 4.6 mm) 50 °C	<u>Gradient elution:</u> A. 5 mM ammonium acetate in water B. methanol <u>Flow rate:</u> 0.6 mL/min <u>Injection volume:</u> 75 µL <u>Time:</u> 14 min	LC-MS/MS (–) ESI	LOD 0.05–0.30 LOQ 0.5–1.0	0.5–500.0	87–108	[98]
6:2 FTS, 8:2 FTS, EtFOSAA, MeFOSA, PFHxPA, PFOPA, PFBA, PFPeA, PFHxA, PFHpA, PFOA, PFNA, PFBS, PFHxS, PFOS	waste water	Oxidation to precursors thermalization of 50 mL sample + 100 mL 60 mM persulfate + 125 mM NaOH; 85 °C, overnight in 125 mL HDPE (decomposition of persulfate to sulfate radical and subsequent scavenging by hydroxide to form hydroxyl radical); neutralization to pH 5–9 with HCl SPE (Oasis WAX, 6 mL, 60 mg) <u>Conditioning:</u> 3 mL 0.5% ammonia in methanol, +3 mL acetonitrile + 3 mL water	Acquity BEH C18 (1.7 µm, 50 × 2.1 mm) <u>Delay column</u> Cortecs C18 (1.6 µm, 30 × 3 mm)	<u>Gradient elution</u> <u>Flow rate:</u> 0.4 mL/min <u>Time:</u> 9 min	LC-MS/MS (–) ESI	iLOD 1.4–23 iLOQ 2.4–39	10–10000	93–150	[62]

Compounds	Matrix	Sample preparation	Stationary phase	Chromatographic conditions	Detection	LOD/LOQ, ng/L	Linearity range, ng/L	Recovery, %	R _f
PFHxA, PFOA, PFNA, PFDA, PFUnDA, PFDoDA, PFTTrDA, PFTeDA PFHxS, PFHpS, PFDS, 6:2FTSA, 8:2FTSA, 10:2FTS A, FOSA, MeFOSA , EtFOSA, FOSAA, MeFOSA A, EtFOSAA , 6:2diPAP , 8:2diPAP , ADONA, HFPO- DA	river water	<u>Sample loading:</u> 2 × 50 mL of sample + 20 µL IS <u>Column washing:</u> 2 mL water <u>Drying:</u> vacuum, 20 min <u>Analyte elution:</u> 4 mL acetonitrile + 4 mL 0.5% ammonia in methanol <u>Evaporation:</u> to dryness <u>Dissolving:</u> 250 µL methanol; heating to 40 °C, 30 min	—	—	LC-MS/MS (–) ESI	LOD 1.1–0.34 LOQ 0.01–0.96	0.5–25.0	52–139	[4, 3]
		Oxidation to precursors thermalization of 50 mL sample + 100 mL 60 mM persulfate + 150 mM NaOH; 85 °C, 6 h; neutralization to pH 5–9 with 3 M HCl SPE (StrataX-AW) <u>Sample loading:</u> 100 mL of sample + IS <u>Evaporation:</u> to 300 µL with N ₂							
PFHxA – PFHxDA,	river water, lake water	SPE (Oasis HLB)	Acquity BEH C8 (1.8 µm, 100 × 2.1 mm)	<u>Gradient elution:</u> A. acetonitrile B. 5.2 mM ammonium	LC-HRMS (–) ESI	LOQ 0.1–2.0	—	69.0 – 103.	[9, 1]

Compounds	Matrix	Sample preparation	Stationary phase	Chromatographic conditions	Detection	LOD/LOQ, ng/L	Linearity range, ng/L	Recovery, %	Ref.
PFBS, PFHxS- PFOS, PFUnDS, PFDsDS, FOSA, MeFOSA, EtFOSA, FOSAA, MeFOSA A, EtFOSAA, 6:2FTS, 8:2FTS, 10:2FTS, 12:2FTS, 14:2FTS				acetate in water <u>Flow rate:</u> 0.5 mL/min <u>Time:</u> 13 min				4]
PFBA – PFDODA, PFBS, PFHxS, PFOS	river water	SPE (Oasis WAX) <u>Conditioning:</u> 4 mL 0.1% ammonia in methanol + 4 mL methanol + 4 mL water <u>Sample loading:</u> 400 mL of sample + 5 ng isotope IS <u>Column washing:</u> 4 mL 25 mM ammonium acetate (pH 4) <u>Drying:</u> air <u>Analyte elution:</u> 4 mL methanol + 4 mL 0.1% ammonia in methanol <u>Evaporation:</u> N ₂ <u>Filtration:</u> NY	ZORBAX Eclipse Plus C18 (3.5 μm, 100 × 2.1 mm) 40 °C	<u>Gradient elution:</u> A. 2 mM ammonium acetate B. acetonitrile <u>Flow rate:</u> 0.3 mL/min <u>Injection volume:</u> 5 μL <u>Time:</u> 20 min	LC-MS/MS (–) ESI	LOD 0.03– 0.25 LOQ 0.10– 1.25	10– 100000	84– 120	[6 4]
PFBA, PFHxA – PFDA, PFBS, PFHxS, PFOS, PFDS	tap water	SPE (Oasis WAX, 6 mL, 150 mg) <u>Conditioning:</u> 4 mL 0.1% ammonia in methanol + 4 mL methanol + 4 mL water <u>Sample loading:</u> 250 mL of sample + 1 ng isotope IS <u>Column washing:</u> 4 mL 25 mM ammonium acetate (pH 4) <u>Drying:</u> vacuum, 30 min	ZORBAX Eclipse Plus C18 (3.5 μm, 100 × 2.1 mm) 40 °C	<u>Gradient elution:</u> A. 10 mM ammonium acetate B. methanol <u>Flow rate:</u> 0.4 mL/min	LC-MS/MS (–) ESI	–	1000– 100000	60– 125	[6 7]

Compounds	Matrix	Sample preparation	Stationary phase	Chromatographic conditions	Detection	LOD/LOQ, ng/L	Linearity range, ng/L	Recovery, %	Ref.
PFBS, GenX, 4:2 FTS, PFHpA, PFHxS, PFOA, PFOS, PFNA	surface water	<u>Analyte elution:</u> 5 mL 0.1% ammonia in methanol <u>Evaporation:</u> to dryness with N ₂ <u>Dissolving:</u> 200 µL methanol							
		Sample Centrifugation: 40 mL of water, 16000 rpm, 40 min Filtration: Acrodisc Filter (GXF/GHP 0.2 µm, 25 mm) + IS	Atlantis T3 (3.0 µm, 50 × 2.1 mm) <u>Delay column</u> Atlantis T3 (3.0 µm, 100 × 2.1 mm)	<u>Gradient elution:</u> A. 20 mM ammonium acetate B. methanol <u>Flow rate:</u> 0.3 mL/min <u>Injection volume:</u> 5 µL <u>Time:</u> 10 min	LC-MS/MS Direct injection	LOD 7–40 LOQ	–	84–110	[3, 4]
PFBA – PFPFTeDA, PFBS, PFHxS, PFOS, 4:2 Cl-PFESA, 6:2 Cl-PFESA, 8:2 Cl-PFESA, HFPO-DA, HFPO-TA	river water	SPE (Strata X-AW, 6 mL, 200 mg) <u>Conditioning:</u> 8 mL 0.5% ammonium hydroxide in methanol + 8 mL methanol + 4 mL water; <u>Column washing:</u> 4 mL 25 mM acetic acid/ammonium acetate, pH 4; <u>Centrifugation:</u> 30 min; 4000 rpm; <u>Analyte elution:</u> 4 mL methanol + 4 mL 0.5% ammonium hydroxide in methanol; <u>Evaporation:</u> to dryness, N ₂ , 40 °C; <u>Dissolving:</u> 20 µL methanol	Acquity BEH C18, (1.7 µm, 100 × 2.1 mm) 40 °C	<u>Gradient elution:</u> A. 2 mM ammonium acetate in water B. methanol formic acid in water (pH 4) <u>Flow rate:</u> 0.3 mL/min <u>Injection volume:</u> 2 µL <u>Time:</u> 9 min	LC-MS/MS (ESI)	MDL 1.1–0.50 LOQ 0.01–0.05	–	93–109	[4, 5]
PFBA–PFTeDA, PFBS, PFHxS, PFOS, FOSA, Cl-PFESA	surface water	200 mL of water + 2 ng IS SPE (Oasis WAX, 6 mL, 150 mg) <u>Conditioning:</u> 4 mL of 0.1% ammonium hydroxide in methanol + 4 mL methanol + 4 mL water; <u>Column washing:</u> 4 mL 25 mM acetic acid/ammonium acetate pH 4 + 8 mL <u>Centrifugation:</u> 10 min at 3000 rpm; <u>Analyte elution:</u> 4 mL methanol + 4 mL 0.1%	Ascentis Express F5 PFP (2.7 µm, 100 × 2.1 mm)	<u>Gradient elution:</u> A. methanol B. 20 mM ammonium hydroxide/20 mM formic acid in water <u>Flow rate:</u> 0.25 mL/min <u>Time:</u> 20 min	LC-MS/MS ESI	LOD 0.003 – 0.07 ng/L LOQ 0.01 – 0.20 ng/L	–	70–120	[8, 3]

Compounds	Matrix	Sample preparation	Stationary phase	Chromatographic conditions	Detection	LOD/LOQ, ng/L	Linearity range, ng/L	Recovery, %	Ref.
PFBA– PFTeDA, PFBS, PFHxS, PFOS, 6:2 Cl- PFESA, 8:2 Cl- PFESA, HFPO-TA	water from rice paddy fields	ammonium hydroxide in methanol; <u>Evaporation</u> : to 1 mL, N ₂ ;	Acquity BEH C18 (3.0 μm, 50 × 2.1 mm) 40 °C	<u>Gradient elution</u> : A. 10 mM ammonium acetate B. methanol <u>Flow rate</u> : 0.3 mL/min <u>Injection volume</u> : 2 μL <u>Time</u> : 9 min	LC-MS/MS (–) ESI	LOD – LOQ 0.01– 0.05	10– 50000	93– 106	[7 9]
		SPE (Strata X-AW, 6 mL, 200 mg/6 mL) 200 mL sample + 0.5 ng IS <u>Conditioning</u> : 8 mL 0.5% ammonium hydroxide in methanol + 8 mL methanol + 4 mL water; <u>Column</u> <u>washing</u> : 4 mL 25 mM acetic acid/ammonium acetate, pH 4; <u>Centrifugation</u> : 30 mi n, 4000 rpm; <u>Analyte elution</u> : 4 mL of methanol (fraction 1) + 4 mL of 0.5% ammonium hydroxide in methanol (fraction 2); <u>Evaporation</u> : to dryness, N ₂ , 40 °C; <u>Dissolving</u> : 200 μL methanol							
PGBA – PFTeDA, PFHxDA, PFODA, PFBS, PFHxS – PFDS, PFOSA	river water	SPE (Oasis WAX, 3 mL, 60 mg) <u>Conditioning</u> : 4 mL 0.1% (v/v) ammonium hydroxide in methanol + 4 mL methanol + 4 mL water; <u>Sample loading</u> : 200 mL, 2 mL/min; <u>Column washing</u> : 4 mL 25 mM acetate buffer (pH 4) + 4 mL methanol; <u>Drying</u> : vacuum, 15 min; <u>Analyte elution</u> : with 4 mL 0.1% ammonium hydroxide in methanol; <u>Evaporation</u> : to dryness, N ₂ ; <u>Dissolving</u> : 0.5 mL methanol	Kinetex XB-C18 (1.7 μm, 50 × 4.6 mm) 30 °C	<u>Gradient elution</u> : A. 10 mM ammonium formate in water B. 10 mM ammonium formate in methanol <u>Flow rate</u> : 0.2 mL/min <u>Injection volume</u> : 5 μL <u>Time</u> : 32 min					

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Γ

ΜΕΘΟΔΟΙ USEPA ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΥ PFAS ΣΕ ΥΔΑΤΑ ΚΑΙ ΑΕΡΑ

EPA Document #: EPA/600/R-20/006

ΜΕΘΟΔΟΣ 537.1 (2020): ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΕΠΙΛΕΓΜΕΝΩΝ ΥΠΕΡ- ΚΑΙ ΠΟΛΥΦΘΟΡΙΩΜΕΝΩΝ ΑΛΚΥΛ ΟΥΣΙΩΝ ΣΤΟ ΠΟΣΙΜΟ ΝΕΡΟ ΜΕ ΕΚΧΥΛΙΣΗ ΣΤΕΡΕΑΣ ΦΑΣΗΣ ΚΑΙ ΥΓΡΗ ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΑ/ΔΙΑΔΟΧΙΚΗ ΦΑΣΜΑΤΟΜΕΤΡΙΑ ΜΑΖΑΣ (LC/MS/MS) ΣΚΟΠΟΣ ΚΑΙ ΕΦΑΡΜΟΓΗ

Πρόκειται για υγρή χρωματογραφία/διαδοχική φασματομετρία μάζας (LC/MS/MS) με εκχύλιση στερεάς φάσης (SPE) για τον προσδιορισμό επιλεγμένων υπέρ και πολυφθοριωμένων αλκυλιωμένων ουσιών (PFAS) στο πόσιμο νερό. Δεδομένα ορθότητας και ακρίβειας λαμβάνονται για το νερό που θα χρησιμοποιηθεί (καθαρό) και το πόσιμο νερό για τις ενώσεις που αναφέρονται στον παρακάτω πίνακα.

Analyte^a	Acronym	Chemical Abstract Services Registry Number (CASRN)
Hexafluoropropylene oxide dimer acid	HFPO-DA	13252-13-6 ^b
N-ethyl perfluorooctanesulfonamido acetic acid	NEtFOSAA	2991-50-6
N-methyl perfluorooctanesulfonamido acetic acid	NMeFOSAA	2355-31-9
Perfluorobutanesulfonic acid	PFBS	375-73-5
Perfluorodecanoic acid	PFDA	335-76-2
Perfluorododecanoic acid	PFDoA	307-55-1
Perfluoroheptanoic acid	PFHpA	375-85-9
Perfluorohexanesulfonic acid	PFHxS	355-46-4
Perfluorohexanoic acid	PFHxA	307-24-4
Perfluorononanoic acid	PFNA	375-95-1
Perfluorooctanesulfonic acid	PFOS	1763-23-1
Perfluorooctanoic acid	PFOA	335-67-1
Perfluorotetradecanoic acid	PFTA	376-06-7
Perfluorotridecanoic acid	PFTTrDA	72629-94-8
Perfluoroundecanoic acid	PFUnA	2058-94-8
11-chloroeicosafluoro-3-oxaundecane-1-sulfonic acid	11Cl-PF3OUdS	763051-92-9 ^c
9-chlorohexadecafluoro-3-oxanone-1-sulfonic acid	9Cl-PF3ONS	756426-58-1 ^d
4,8-dioxa-3H-perfluorononanoic acid	ADONA	919005-14-4 ^e

ΠΕΡΙΛΗΨΗ ΜΕΘΟΔΟΥ

Δείγμα νερού 250 mL εμπλουτίζεται και περνά μέσα από ένα φυσίγγιο προς εκχύλιση στερεάς φάσης, SPE που περιέχει πολυστυρενοδιβινυλοβενζόλιο (SDVB) για την εξαγωγή των αναλυτών και των υποκατάστατων της μεθόδου. Οι ενώσεις εκλύονται με μια μικρή ποσότητα μεθανόλης, από το ροφητικό στερεάς φάσης. Το εκχύλισμα συμπυκνώνεται μέχρι ξηρού με άζωτο σε θερμαινόμενο λουτρό νερού και στη συνέχεια συμπληρώνεται μέχρις όγκου 1 mL με 96:4% (vol/vol) μεθανόλη:νερό και προσθήκη των εσωτερικών προτύπων. Με έγχυση 10-μL πραγματοποιείται χρωματογραφία LC εξοπλισμένης με στήλη C18 και ακολουθείται από διαδοχική φασματομετρία MS/MS. Οι αναλυόμενες ουσίες διαχωρίζονται και ταυτοποιούνται με σύγκριση των αποκτηθέντων φασμάτων μάζας και τους χρόνους κατακράτησης σε σχέση με φάσματα αναφοράς και τους χρόνους κατακράτησης από τη βαθμονόμηση με πρότυπα και την πραγματοποίηση υπό των ίδιων συνθηκών της LC/MS/MS. Η συγκέντρωση κάθε αναλυόμενης ουσίας καθορίζεται με τη χρήση της τεχνικής εσωτερικού προτύπου. Οι αναλύτες προστίθενται σε όλα τα δείγματα και του ελέγχου (QC) για την παρακολούθηση της απόδοσης εκχύλισης των αναλυτών της μεθόδου.

ΜΕΘΟΔΟΣ 533 (2019) : ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΥΠΕΡ- ΚΑΙ ΠΟΛΥΦΘΟΡΙΩΜΕΝΩΝ ΑΛΚΥΛ ΟΥΣΙΩΝ ΣΤΟ ΠΟΣΙΜΟ ΝΕΡΟ ΜΕ ΑΡΑΙΩΣΗ ΙΣΟΤΟΠΩΝ , ΕΚΧΥΛΙΣΗ ΣΤΕΡΕΑΣ ΦΑΣΗΣ ΜΕ (ΦΥΣΙΓΓΙΑ) ΑΝΙΟΝΤΟ-ΑΝΤΑΛΛΑΓΗ ΚΑΙ ΥΓΡΗ ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΑ/ΔΙΑΔΟΧΙΚΗ ΦΑΣΜΑΤΟΜΕΤΡΙΑ ΜΑΖΑΣ

ΣΚΟΠΟΣ ΚΑΙ ΕΦΑΡΜΟΓΗ

Είναι μια μέθοδος υγρής χρωματογραφίας-διαδοχικής φασματομετρίας μάζας (LC-MS/MS) που εφαρμόζει εκχύλιση στερεάς φάσης (SPE), για τον προσδιορισμό επιλεγμένων ουσιών των υπέρ και πολυφθοροαλκυλιωμένων ουσιών (PFAS) στο πόσιμο νερό. Η μέθοδος 533 απαιτεί τη χρήση MS/MS με λειτουργία παρακολούθησης πολλαπλής αντίδρασης (MRM) για να ενισχυθεί η επιλεκτικότητα. Λαμβάνονται δεδομένα ορθότητας και ακρίβειας για το νερό των αντιδραστηρίων (καθαρό) και το πόσιμο νερό για τις ενώσεις που περιλαμβάνονται στην ακόλουθη λίστα αναλυτών. Η μέθοδος προορίζεται για χρήση από αναλυτές-επιστήμονες που είναι ειδικευμένοι στην εκτέλεση εκχυλίσεων στερεάς φάσης, στη λειτουργία των οργάνων LC-MS/MS και στην ερμηνεία των σχετικών δεδομένων.

Ανίχνευση ισομερών PFAS

Τόσο διακλαδισμένα όσο και γραμμικά ισομερή PFAS μπορούν να βρεθούν στο περιβάλλον. Η μέθοδος αυτή επιτρέπει και το συν-υπολογισμό των πολλαπλών ισομερών στην τελική αναφερόμενη συγκέντρωση. Στις περιπτώσεις όπου τυπικά υλικά περιέχουν πολλαπλά ισομερή των PFAS, τα εργαστήρια θα πρέπει να λαμβάνουν πρόνοια για την εφαρμογή τέτοιων μεθόδων.

Περίληψη μεθόδου

Ένα δείγμα 100–250 mL εμπλουτίζεται με ισοτοπικά επισημασμένα ανάλογα των αναλυτών της μεθόδου που λειτουργούν ως πρότυπα της μεθόδου «αραίωσης ισοτόπων».

Λίστα αναλυτών

Analyte ^a	Abbreviation	CASRN
11-Chloroeicosafluoro-3-oxaundecane-1-sulfonic acid	11Cl-PF3OUdS	763051-92-9
9-Chlorohexadecafluoro-3-oxanonane-1-sulfonic acid	9Cl-PF3ONS	756426-58-1
4,8-Dioxa-3H-perfluorononanoic acid	ADONA	919005-14-4
Hexafluoropropylene oxide dimer acid	HFPO-DA	13252-13-6
Nonafluoro-3,6-dioxaheptanoic acid	NFDHA	151772-58-6
Perfluorobutanoic acid	PFBA	375-22-4
Perfluorobutanesulfonic acid	PFBS	375-73-5
1H,1H, 2H, 2H-Perfluorodecane sulfonic acid	8:2FTS	39108-34-4
Perfluorodecanoic acid	PFDA	335-76-2
Perfluorododecanoic acid	PFDoA	307-55-1
Perfluoro(2-ethoxyethane)sulfonic acid	PFEESA	113507-82-7
Perfluoroheptanesulfonic acid	PFHpS	375-92-8
Perfluoroheptanoic acid	PFHpA	375-85-9
1H,1H, 2H, 2H-Perfluorohexane sulfonic acid	4:2FTS	757124-72-4
Perfluorohexanesulfonic acid	PFHxS	355-46-4
Perfluorohexanoic acid	PFHxA	307-24-4
Perfluoro-3-methoxypropanoic acid	PFMPA	377-73-1
Perfluoro-4-methoxybutanoic acid	PFMBA	863090-89-5
Perfluorononanoic acid	PFNA	375-95-1
1H,1H, 2H, 2H-Perfluorooctane sulfonic acid	6:2FTS	27619-97-2
Perfluorooctanesulfonic acid	PFOS	1763-23-1
Perfluorooctanoic acid	PFOA	335-67-1
Perfluoropentanoic acid	PFPeA	2706-90-3
Perfluoropentanesulfonic acid	PFPeS	2706-91-4
Perfluoroundecanoic acid	PFUnA	2058-94-8

Το δείγμα διέρχεται μέσω ενός φυσιγγίου SPE που περιέχει πολυστυρένιο-διβινυλοβενζόλιο με θετικά φορτισμένο διαμινο υποκαταστάτη (ligand) για την εκχύλιση των αναλυτών της μεθόδου και των αναλόγων της αραίωσης ισοτόπων. Το φυσίγγιο ξεπλένεται με διαδοχικές πλύσεις υδατικού διαλύματος οξικού αμμωνίου που

ακολουθείται από μεθανόλη, και στη συνέχεια οι ενώσεις εκκλύονται με μεθανόλη που περιέχει υδροξείδιο του αμμωνίου, από το ροφητικό στερεάς φάσης. Το εκχύλισμα συμπυκνώνεται μέχρι ξηρού με άζωτο σε θερμαινόμενο υδατόλουτρο. Ο όγκος του εκχυλίσματος ρυθμίζεται σε 1,0 mL με 20% νερό σε μεθανόλη (v/v) και προστίθενται τρία ισοτοπικά επισημασμένα πρότυπα απόδοσης ισοτόπων. Τα εκχυλίσματα αναλύονται με LC-MS/MS στη λειτουργία ανίχνευσης MRM. Η συγκέντρωση κάθε αναλυόμενης ουσίας υπολογίζεται χρησιμοποιώντας την τεχνική αραίωσης ισοτόπων. Για τον ποιοτικό έλεγχο (QC), το ποσοστό ανάκτησης των αναλόγων αραίωσης ισοτόπων υπολογίζεται χρησιμοποιώντας τις ενσωματωμένες περιοχές κορυφών των προτύπων απόδοσης ισοτόπων, τα οποία προστίθενται στο τελικό εκχύλισμα και λειτουργούν ως παραδοσιακά εσωτερικά πρότυπα, που εφαρμόζονται αποκλειστικά στα ανάλογα αραίωσης ισοτόπων.

**ΜΕΘΟΔΟΣ 8327(2021) : ΥΠΕΡ- ΚΑΙ ΠΟΛΥΦΘΟΡΟΑΛΚΥΛ ΟΥΣΙΕΣ (PFAS) ΜΕ
ΥΓΡΗ ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΑ/ΔΙΑΔΟΧΙΚΗ ΦΑΣΜΑΤΟΜΕΤΡΙΑ ΜΑΖΑΣ (LC/MS/MS)
ΣΚΟΠΟΣ ΚΑΙ ΕΦΑΡΜΟΓΗ**

Αυτή η μέθοδος καλύπτει την ανάλυση επιλεγμένων ουσιών υπέρ και πολυφθοροαλκυλιωμένων ουσιών (PFAS) σε προεπεξεργασμένα δείγματα ή εκχυλίσματα δειγμάτων με υγρή χρωματογραφία/διαδοχική φασματομετρία μάζας (LC/MS/MS). 24 PFAS έχουν αξιολογηθεί με αυτήν τη μέθοδο. Η μέθοδος έχει δοκιμαστεί σε μήτρες επιφανειακών, υπόγειων υδάτων και λυμάτων. Μπορεί επίσης να εφαρμοστεί και σε άλλες ενώσεις-στόχους PFAS και άλλες μήτρες, υπό την προϋπόθεση ότι η εργαστήριο μπορεί να επιδείξει επαρκή απόδοση, χρησιμοποιώντας αντιπροσωπευτικές μήτρες δείγματος.

Περίληψη της μεθόδου

Τα δείγματα επεξεργάζονται χρησιμοποιώντας κατάλληλη μέθοδο προετοιμασίας δείγματος (π.χ. αραίωση ή εκχύλιση με διαλύτη). Τα προετοιμασμένα δείγματα ή εκχυλίσματα στη συνέχεια αναλύονται με LC/MS/MS χρησιμοποιώντας εξωτερικά πρότυπα βαθμονόμησης. Οι ενώσεις στόχοι προσδιορίζονται ποιοτικά στα δείγματα με σύγκριση των χρόνων κατακράτησης (RTs) με τους χρόνους κατακράτησης, RTs, των ισοτοπικά επισημασμένων υποκατάστατων στα ίδια δείγματα, ή με RTs των στόχων αναλυτών σε πρότυπα, ανάλογα με την περίπτωση, και συγκρίνοντας τις αναλογίες ιόντων προϊόντος με αυτές στα πρότυπα. Στη συνέχεια ποσοτικοποιούνται οι ποιοτικά αναγνωρισμένες ενώσεις-στόχοι με βάση τις αποκρίσεις ιόντων του πρωτογενούς προϊόντος τους, χρησιμοποιώντας βαθμονόμηση εξωτερικού προτύπου.

Μέθοδος 3512 ΑΡΑΙΩΣΗ ΔΙΑΛΥΤΩΝ ΜΗ ΠΟΣΙΜΩΝ ΝΕΡΩΝ

ΣΚΟΠΟΣ ΚΑΙ ΕΦΑΡΜΟΓΗ

Η μέθοδος προορίζεται για την παρασκευή δειγμάτων μη πόσιμου νερού, με αραιώση με οργανικό διαλύτη πριν από την ανάλυση με την κατάλληλη κύρια μέθοδο. 24 PFAS έχουν αξιολογηθεί με αυτή τη μέθοδο παρασκευής. Η μέθοδος επικυρώθηκε σε συνδυασμό με την κύρια μέθοδο 8327 (παραπάνω). Έχει δοκιμαστεί σε επιφανειακά ύδατα, υπόγεια ύδατα και μήτρες λυμάτων. Η μέθοδος όμως αυτή, μπορεί επίσης να εφαρμοστεί και σε άλλες ενώσεις-στόχους και άλλα υδατικά μέσα, υπό την προϋπόθεση ότι το εργαστήριο φυλάσσει τις προδιαγραφές απόδοσης.

Περίληψη της μεθόδου

Τα δείγματα παρασκευάζονται με την προσθήκη ισοτοπικά επισημασμένων αναλόγων των στόχων- αναλυτών των PFAS (ως υποκατάστατα ή ως εσωτερικά πρότυπα αραιώσης ισοτόπων, ανάλογα με την καθορισμένη μέθοδο), αραιώση δειγμάτων 1:1 με τον κατάλληλο οργανικό διαλύτη, διήθηση και ρύθμιση του pH, αν είναι απαραίτητο. Η ανάλυση προσδιορισμού πραγματοποιείται χρησιμοποιώντας την κατάλληλη μέθοδο, υγρής χρωματογραφίας/διαδοχικής φασματομετρίας μάζας (LC/MS/MS).

Μέθοδος δοκιμής 45 - (OTM-45) (2021) Μέτρηση επιλεγμένων υπέρ και πολυφθοριωμένων Αλκυλικών Ουσιών (PFAS) από Στατικές Πηγές

Η αναλυτική μέθοδος που ενσωματώνεται στην OTM 45 μπορεί να υποστηρίξει μια ποικιλία εφαρμογών παρακολούθησης, οι οποίες περιλαμβάνουν την ανάλυση πολλαπλών PFAS βραχείας αλυσίδας και δεν μπορούν να μετρηθούν με τη μέθοδο της EPA 537.1.

ΣΚΟΠΟΣ ΚΑΙ ΕΦΑΡΜΟΓΗ

Η OTM-45 είναι μια μέθοδος που βασίζεται στην απόδοση και εφαρμόζεται στη συλλογή και ποσοτική ανάλυση συγκεκριμένων ημιπτητικών (σημείο βρασμού > 100°C) και σωματιδιακών υπερ και πολυφθοριωμένων αλκυλιωμένων ουσιών (PFAS) σε εκπομπές αέρα από σταθερές πηγές. Η μέθοδος μπορεί επίσης να χρησιμοποιηθεί για τη συλλογή και ανάκτηση ιοντικών και ομοιοπολικών PFAS για μη στοχευμένη ανάλυση (NTA) των ενώσεων PFAS.

Η OTM-45 ενσωματώνει αναφορές από ορισμένες προδιαγραφές (π.χ. εξοπλισμό και προμήθειες) και διαδικασίες (π.χ. δειγματοληψία και προετοιμασία δειγμάτων) από άλλες μεθόδους, που καθίστανται έτσι σημαντικές για τη διεξαγωγή και της OTM-45. Για τη

λήψη αξιόπιστων δειγμάτων, οι ομάδες δειγματοληψίας πηγής θα πρέπει να είναι εκπαιδευμένες και έμπειρες και να μπορούν να ακολουθούν πρόσθετες μεθόδους δοκιμής της EPA: Μέθοδος 1; Μέθοδος 2; Μέθοδος 3; Μέθοδος 4; και Μέθοδος 5 κ.τ.λ.. Οι ομάδες εργαστηριακής ανάλυσης θα πρέπει να είναι εκπαιδευμένες και έμπειρες στη χρήση της υγρής χρωματογραφίας σε συνδυασμό με διαδοχική φασματομετρία μάζας (LC-MS/MS), στην παρακολούθηση πολλαπλών αντιδράσεων (MRM) όπως περιγράφεται στη Μέθοδο EPA 533 και στη Μέθοδο 537.1

Η μέθοδος στην τελική αναφερόμενη συγκέντρωση, προσδιορίζει το συνολικό μέγεθος των ισομερών, τόσο των διακλαδισμένων όσο και των γραμμικών.

Περίληψη της μεθόδου

Η μέθοδος ταυτοποιεί και προσδιορίζει τη συγκέντρωση σε μάζα ανά μονάδα όγκου του αερίου του δείγματος ειδικών ενώσεων των PFAs στις εκπομπές πηγής. Οι μολυσματικοί στόχοι, αέρια και σωματίδια, αποσύρονται από το ρεύμα αερίου ισοκινητικά και συλλέγονται ως δείγμα, σε ποτήρι με φίλτρο ινών ή χαλαζία, σε συσκευασμένη στήλη προσροφητικού υλικού. Οι ενώσεις στόχοι εξάγονται από τα μέσα συλλογής δειγμάτων. Το μέθοδος OTM-45 καταλήγει σε τέσσερα (4) διακριτά κλάσματα εκχυλίσματος δείγματος για ανάλυση. Τα εκχυλίσματα αναλύονται με LC-MS/MS και με λειτουργία MRM ανίχνευσης. Η ποσοτικοποίηση κάθε αναλυόμενης ουσίας υπολογίζεται χρησιμοποιώντας την τεχνική αραίωσης ισοτόπων. Για τους σκοπούς του ποιοτικού ελέγχου, QC, το ποσοστό % της ανάκτησης των προτύπων πριν την εξαγωγή (εκχύλιση) υπολογίζεται χρησιμοποιώντας τις ολοκληρωμένες περιοχές κορυφών των προτύπων προ-ανάλυσης, τα οποία προστίθενται στο τελικό ληφθέν κλάσμα και λειτουργούν ως παραδοσιακά εσωτερικά πρότυπα και εφαρμόζονται αποκλειστικά στα πρότυπα προ-εξαγωγής. Η χρήση προτύπων προ-δειγματοληψίας που προστέθηκαν στα μέσα συλλογής XAD-2 πριν από τη δειγματοληψία και αναλύονται με τον ίδιο τρόπο όπως οι στοχευμένες ενώσεις PFAS χρησιμεύει ως μία ένδειξη της ποσοτικής αποτελεσματικότητας της μεθόδου. Η μέθοδος αυτή δεν προορίζεται για διαφοροποίηση των ενώσεων-στόχων σε κλάσματα σωματιδίων ή ατμών. Η μέθοδος χρησιμοποιεί πρότυπα με ισοτοπική σήμανση για τη βελτίωση της ορθότητας και της ακρίβειας της.

Πρόχειρη μέθοδος 1621 (2022)

Αξιολόγηση μεθόδου για τον Προσδιορισμό του Προσροφήσιμου οργανικού φθορίου (AOF) σε υδατικές μήτρες με χρωματογραφία ιόντων καύσης (CIC)

Περίληψη της μεθόδου

1. Τα περιβαλλοντικά υδατικά δείγματα προετοιμάζονται και προσροφώνται χρησιμοποιώντας ειδικές διαδικασίες για τη μέθοδο. Ένα μέρος, 100 mL, του δείγματος διέρχεται μέσω δύο στηλών GAC(ενεργοποιημένος άνθρακας σε κοκκιώδη μορφή) , η καθεμία περιέχει 40 mg άνθρακα.
2. Οι στήλες GAC ξεπλένονται με νιτρικό νάτριο για να απομακρυνθεί το ανόργανο φθόριο, και ακολουθεί καύση σε τουλάχιστον 1000 °C με ρεύμα οξυγόνου ή οξυγόνου/αργού και το αέριο υδροφθόριο απορροφάται σε νερό (καθαρό).
3. Το φθόριο διαχωρίζεται με χρωματογραφία ιόντων (IC) και ταυτοποιείται με σύγκριση του χρόνου κατακράτησης του φθορίου του δείγματος με το χρόνο κατακράτησης στα πρότυπα βαθμονόμησης από δεδομένα που αποκτώνται υπό πανομοιότυπες συνθήκες IC και χρησιμοποιώντας την μέθοδο εξωτερικού προτύπου.

Πρόχειρη μέθοδος 1633 (2023): Ανάλυση ουσιών υπερ- και πολυφθοροαλκυλίου (PFAS) σε Υδατικά Δείγματα με LC-MS/MS,(αλλά και σε Στερεά, Βιοστερεά και δείγματα Ιστών)

ΣΚΟΠΟΣ ΚΑΙ ΕΦΑΡΜΟΓΗ

Η μέθοδος για τη βαθμονόμηση και ποσοτικοποίηση των αναλυτών των PFAS χρησιμοποιεί πρότυπα με ισοτοπική επισήμανση. Όταν συνυπάρχουν γραμμικά και διακλαδισμένα ισομερή ή είναι εμπορικά διαθέσιμα ποιοτικά ή ποσοτικά πρότυπα που περιέχουν διακλαδισμένα και γραμμικά ισομερή, το αποτέλεσμα της ανάλυσης των PFAS, αναφέρεται ως ένα μοναδικό αποτέλεσμα που υπολογίζεται από τις συνδυασμένες αποκρίσεις των γραμμικών και διακλαδισμένων ισομερών.

Περίληψη της μεθόδου

Τα περιβαλλοντικά δείγματα εξάγονται και κατεργάζονται χρησιμοποιώντας διαδικασίες ειδικές για τη μέθοδο. Τα εκχυλίσματα των δειγμάτων υποβάλλονται σε διαδικασίες καθαρισμού που έχουν σχεδιαστεί για την εξάλειψη παρεμβολών. Αναλύσεις των εκχυλισμάτων του δείγματος διεξάγονται με LC-MS/MS, σε λειτουργία παρακολούθησης πολλαπλών αντιδράσεων (MRM). Οι συγκεντρώσεις των δειγμάτων προσδιορίζονται με αραίωση ισοτόπων ή η με ποσοτικοποίηση εξαγόμενου εσωτερικού προτύπου, χρησιμοποιώντας ισοτοπικά επισημασμένες ενώσεις που προστέθηκαν στα δείγματα πριν από την εκχύλιση.

ASTM D7979-17 (2019) Τυπική μέθοδος δοκιμής για τον προσδιορισμό επιλεγμένων υπέρ και πολυφθοροαλκυλιωμένων ουσιών (PFAS) σε νερό, λάσπη, εισροή, εκροή και λύματα, χρησιμοποιώντας υγρή χρωματογραφία (LC) και ανίχνευση με διαδοχική φασματομετρία μάζας, (LC/MS/MS). Οι αναλυόμενες ουσίες προσδιορίζονται ποιοτικά και ποσοτικά με αυτή τη μέθοδο. Ακολουθεί την τεχνική παρακολούθησης επιλεγμένης αντίδρασης (SRM) ή πολλαπλών αντιδράσεων (MRM). Δεν αποτελεί μέθοδο προσδιορισμού για το πόσιμο νερό, διότι η απόδοση αυτής της δοκιμαστικής μεθόδου δεν έχει αξιολογηθεί για δείγματα πόσιμου νερού.

Υπεύθυνη Δήλωση Συγγραφέα:

Δηλώνω ρητά ότι, σύμφωνα με το άρθρο 8 του Ν.1599/1986, η παρούσα εργασία αποτελεί αποκλειστικά προϊόν προσωπικής μου εργασίας, δεν προσβάλλει κάθε μορφής δικαιώματα διανοητικής ιδιοκτησίας, προσωπικότητας και προσωπικών δεδομένων τρίτων, δεν περιέχει έργα/εισφορές τρίτων για τα οποία απαιτείται άδεια των δημιουργών/δικαιούχων και δεν είναι προϊόν μερικής ή ολικής αντιγραφής, οι πηγές δε που χρησιμοποιήθηκαν περιορίζονται στις βιβλιογραφικές αναφορές και μόνον και πληρούν τους κανόνες της επιστημονικής παράθεσης.