



Metodiky stanovenia PFAS, farmaceutík a pesticídov v podzemnej vode

Mgr. Veronika Koperová Návoiová

Problémy ochrany podzemných vôd 2024, Bratislava
05. december 2024

Oddelenie Organickej chémie vôd (520)

- Národné referenčné laboratórium pre oblasť vôd na Slovensku
- Akreditovaná činnosť (STN EN ISO/IEC 17025)
- Národná a medzinárodná spolupráca
 - ✓ Danube4 All projekt
 - ✓ Tethys projekt
 - ✓ APPV projekty
- Kvalitatívne stanovenie organických látok
- Kvantitatívne stanovenie organických látok – stopová analýza
 - ✓ PAU, FA, AF, PCB, OCP, **PFAS, farmaceutiká, pesticídy**, prchavé uhľovodíky, pyretroidy, chlórované fenoly, chlóralkány C10-C13, haloctvoé kyseliny, uhľovodíky C10 - C40, estrogény atď.
- Vývoj analytických metód



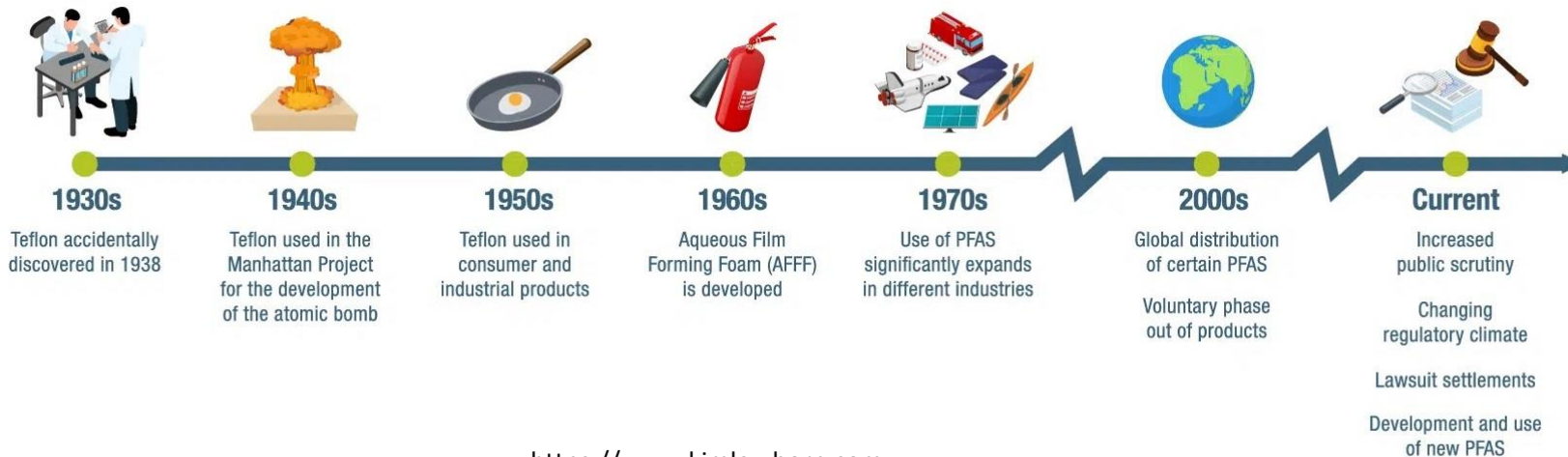
Podzemné vody (PodV) - analýzy



- FYZIKÁLNO-CHEMICKÉ ANALÝZY
- STOPOVÁ ANORGANICKÁ ANALÝZA
- STOPOVÁ ORGANICKÁ ANALÝZA
 - ✓ PFAS
 - ✓ Farmaceutiká
 - ✓ Pesticídy
 - ✓ Prchavé chlórované uhľovodíky
 - ✓ Prchavé alifatické uhľovodíky

Perfluóralkylové a Polyfluóralkylové zlúčeniny (PFAS)

- Antropogénne látky – prirodzene sa nevyskytujúce v prírode
- Bioakumulatívne látky – väzba na proteíny
- Toxické, karcinogénne, poškadzujú imunitný a reprodukčný systém
- Niekoľko tisíc zlúčenín (> 4700)
- Klasifikácia podľa ich štruktúry – 23 skupín

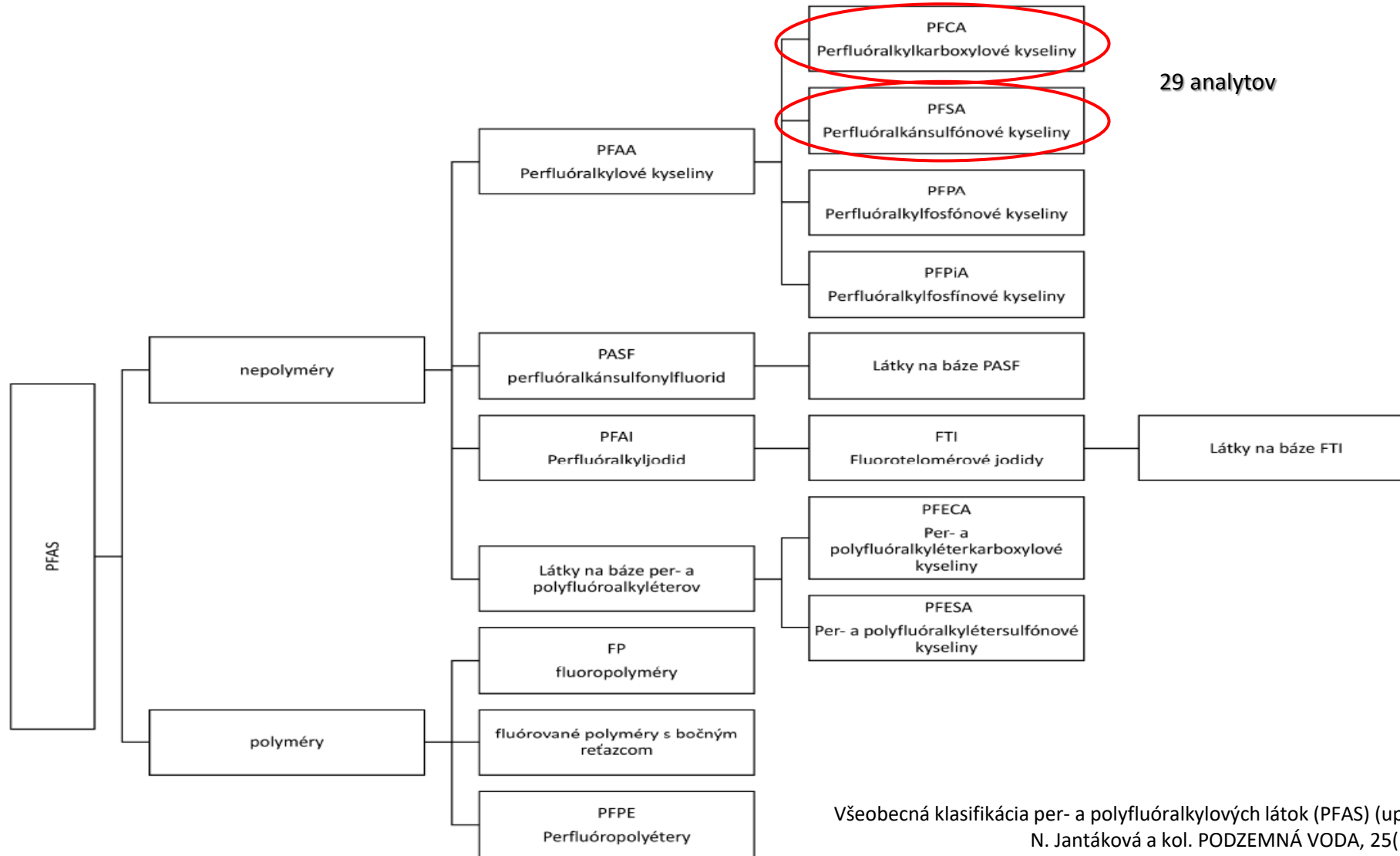


<https://www.kimley-horn.com>



<https://rshydro.co.uk>

PFAS - klasifikácia



Všeobecná klasifikácia per- a polyfluórankylových látok (PFAS) (upravené podľa Buck, 2011; OECD, 2013)
N. Jantáková a kol. PODZEMNÁ VODA, 25(1), 2019, 54 – 71

Metodika stanovenia PFAS I.

- Vývoj metódy ≈ rok 2020
- Normy
 - ✓ **EN ISO 5667-3:2024** Water quality – Sampling - Part 3: Preservation and handling of water samples
 - ✓ **ISO 21675:2019** Water quality — Determination of perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances (PFAS) in water — Method using solid phase extraction and liquid chromatography-tandem mass spectrometry (LC-MS/MS)
 - ✓ **EN 17892:2024** Water quality — Determination of selected per- and polyfluoroalkyl substances in drinking water — Method using liquid chromatography/tandem-mass spectrometry (LC-MS/MS)



<https://stock.adobe.com>




Metodika stanovenia PFAS II.

➤ Vzorovanie a skladovanie vzoriek

- ✓ 500 ml (PE, PP) fľaše (výplach - deionizovaná voda, metanol)
 - Sklo a polykarbonát (PC) nevyhovujúci materiál – sorpcia PFAS na steny
- ✓ bez konzervácie
- ✓ teplota počas transportu **(5 ± 3)°C**
- ✓ Skladovanie vzoriek 60 dní (4 ± 3)°C alebo **180 dní ≤ -15°C**



➤ Spracovanie vzoriek

- ✓ Prekoncentrácia a SPE extrakcia (SPE column PFAS WAX 150 mg of sorbent)
- ✓ **Elúcia s MeOH**, odparovanie do cca 500 µl (I. frakcia GC-MS/MS)
- ✓ **Elúcia s 0,5% NH₄OH v MeOH**, odparovanie do sucha, rekonštitúcia s 250 µl MeOH (II. frakcia LC-MS/MS)
- ✓ zabrániť kontaktu vzorky s fluóropolymérovými plastami (teflon) 



<https://www.gogenlab.com>, <https://www.kartelllabware.com>, <https://www.affinise.com>

Metodika stanovenia PFAS III.

➤ I. frakcia CI-GC-MS/MS

- ✓ Kolóna: DB-Wax UI **30 m** x 250 μm x 0.25 μm
- ✓ Nosný plyn: Hélium (1,5 ml/min)
- ✓ Objem vstrekovanej vzorky: **5 μl**
- ✓ Teplotný gradient: 45°C - 175°C
- ✓ P-CI: 20% CH₄ (mäkká ionizačná technika)
- ✓ **LOQ \approx 1 ng/l**



➤ II. frakcia LC-MS/MS

- ✓ Kolóna: Poroshell 120 EC-C18 2.7 μm , 2.1 x **100 mm**
- ✓ Teplota kolóny: 45°C
- ✓ Objem vstrekovanej vzorky: **5 μl**
- ✓ MF: Octan amónny a MeOH (0,3-0,4 ml/min)
- ✓ Koncentračný gradient: 10% - 100% (MeOH)
- ✓ N-ESI (mäkká ionizačná technika)
- ✓ **LOQ \approx 1 ng/l**



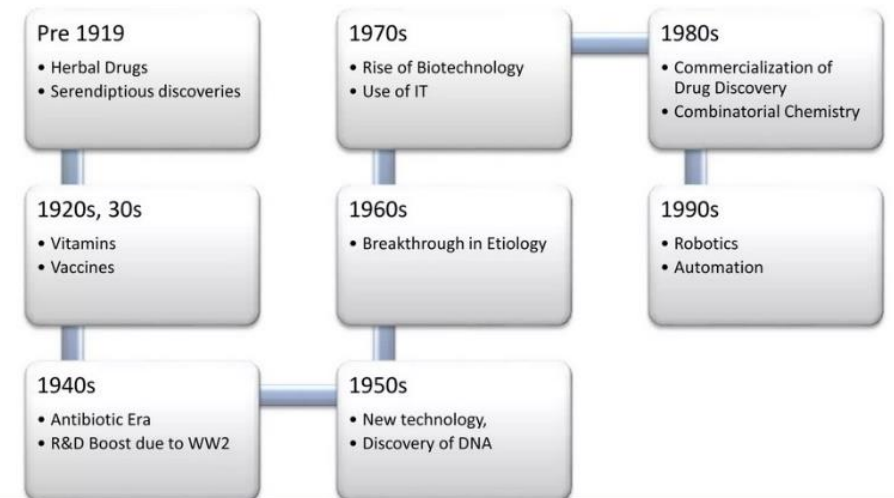
<https://www.agilent.com>, <https://www.thermofisher.com>

Farmaceutiká

- Látky ľudského, rastlinného, živočíšneho, chemického alebo prírodného pôvodu
- Priemerná spotreba ročne v SR ≈ 15 balení /občan
- Najväčší podiel znečistenia:
 - ✓ domácnosti
 - ✓ nemocnice
 - ✓ zdravotnícke zariadenia
- Menší podiel znečistenia:
 - ✓ Nesprávna likvidácia liekov ≈ 8 – 10 % účinných alebo iných látok z liekov alebo farmaceutických produktov.
- Nájdene:
 - PoV
 - PodV
 - PiV
 - Pôda
 - Hnoj

≈ 30 – 90 % liečiv vylúčenie z ľudského tela močom alebo stolicou

History of Drug Discovery :



- ☐ Antiepiletiká, antibiotiká, antiflogistiká, psychoanaleptiká, analgetiká, antiinfektíva, anestetiká, hypotenzíva

<https://www.slek.sk>, <https://www.slideshare.net>

Pesticídy

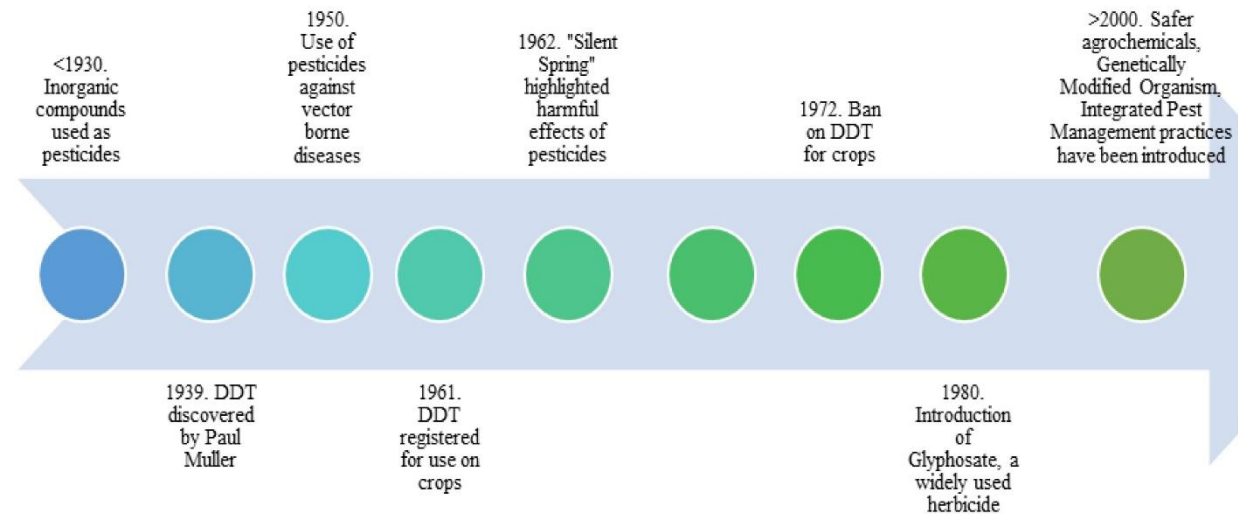
- Látky syntetického (organické, anorganické) alebo prírodného pôvodu
- Potlačenie nežiaducich organizmov alebo škodcov, burín, hmyzu, húb, baktérií a hlodavcov
- Schopnosť akumulovať sa a dlhodobo pretrvávať v životnom prostredí
- Akútna a chronická toxicita voči rôznym organizmom
- Najväčší podiel znečistenia:
 - Poľnohospodárstvo ≈ 85 % používaných pesticídov

- Menší podiel znečistenia:
 - Domácnosti a záhrady ≈ 8 – 10 % používaných pesticídov

➤ Nájdene:

- PoV
- PodV
- Potravinové výrobky
- Vzduch
- Pôda

☐ Herbicídy, fungicídy, insekticídy a iné



<https://www.sszp.eu>, <https://www.mdpi.com>

Metodika stanovenia farmaceutík a pesticídov I.

➤ Vývoj metódy ≈ rok 2018

➤ Normy

- ✓ **DIN 38407-35:2010-10**, German standards methods for the examination of water, waste water and sludge – jointly determinable substances (group F) – part 35: determination of selected phenoxyalkyl carbonic acids and further acid plant treatment agents – method using high performance liquid chromatography and mass spectrometric detection.
- ✓ **DIN 38407-36:2014-09**, German standards methods for the examination of water, waste water and sludge – jointly determinable substances (group F) – part 36: determination of selected active substances of plant protection products and other organic substances in water – method using high performance liquid chromatography and mass spectrometric detection (HPLC –MS/MS or –HRMS) after direct injection.
- ✓ **EPA metóda 535**: Measurement of chlóracetanilide and other acetamide herbicide degradates in drinking water by solid phase extraction and liquid chromatography/tandem mass spectrometry (LC/MS/MS), version 1.1, april 2005; EPA Document #: EPA/600/R-05/053)
- ✓ **STN EN ISO 21253** Water quality. Multi-compound class methods. Part1: Criteria for the identification of target compounds by gas and liquid chromatography and mass spectrometry. Part2: Criteria for the quantitative determination of organic substances using a multi-compound class analytical method. (ISO 21253-1:2019, 21253-2:2019).
- ✓ **ISO 21676** Water quality. Determination of the dissolved fraction of selected active pharmaceutical ingredients, transformation products and other organic substances in water and treated waste water. Method using high performance liquid chromatography and mass spectrometric detection (HPLC-MS/MS or –HRMS) after direct injection (ISO 21676:2018).



Metodika stanovenia farmaceutík a pesticídov II.

➤ Vzorkovanie a skladovanie vzoriek

- ✓ 125 ml – 500 ml (**PC**) fľaše
- ✓ Bez konzervácie
- ✓ Skladovanie vzoriek $\leq -18^{\circ}\text{C}$

➤ Spracovanie vzoriek

- ✓ Bez prekoncentrovania
- ✓ Okyslenie vzorky - kys. mravčia (pH \approx 3)
- ✓ Centrifugácia 15 000 ot/min. (oddelenie tuhých častíc)
- ✓ Prenos supernatantu do HPLC vialky



<https://www.fishersci.se>, <https://aresscientific.com>, <https://www.thermofisher.cz>

Metodika stanovenia farmaceutík a pesticídov III.

➤ LC-MS/MS

- ✓ Kolóna: Kinetex 2.6 μm , Polar C18, **100 mm** x 2.1mm
- ✓ Teplota kolóny: 40°C
- ✓ Objem vstrekovanej vzorky: 20 μl
- ✓ MF: Octan amónny a MeOH (0,3 ml/min)
- ✓ Koncentračný gradient: 5% - 100% (MeOH)
- ✓ N/P - ESI (mäkká ionizačná technika)
- ✓ **LOQ \approx 50 ng/l**



<https://www.agilent.com>



Ďakujem za pozornosť

Vúvh

Nábrežie armádneho
generála L. Svobodu 5,
812 49 Bratislava



veronika.koperova@vuvh.sk



+421 (0)2 59 343 440

