

Univerzita Karlova
Přírodovědecká fakulta

Ochrana životního prostředí



Alexandra Vetrova

Bioakumulace a biomagnifikace per – a polyfluorovaných látek ve vodních organismech
Bioaccumulation and biomagnification of per – and polyfluoroalkylated substances in aquatic organisms

Bakalářská práce

Vedoucí bakalářské práce:
RNDr. Jaroslav Semerád, Ph.D.

Praha, 2024

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem závěrečnou práci zpracoval/a samostatně a že jsem uvedl/a všechny použité informační zdroje a literaturu. Tato práce ani její podstatná část nebyla předložena k získání jiného nebo stejného akademického titulu.

V Praze, 31.07.2024

Alexandra Vetrova

Poděkování

Chěla bych velice poděkovat RNDr. Jaroslavovi Semerádovi, Ph.D. za veškeré informace, trpělivost, ochotu a cenné připomínky, které mi v průběhu práce poskytoval.

Abstrakt

Perfluorované a polyfluorované sloučeniny (PFAS) představují rozsáhlou skupinu antropogenních sloučenin. Tyto vysoce stabilní látky jsou dnes celosvětově rozšířené a lze je nalézt jak v řadě produktů, tak v různých složkách životního prostředí. V posledních letech jsou látky ze skupiny PFAS spojované s řadou toxických účinků a rizikem pro člověka, avšak potenciální cesty expozice nejsou podrobně prozkoumané. V rámci bakalářské práce jsme se zaměřili na bioakumulaci a biomagnifikaci látek ve vodním ekosystému. Práce poskytuje souhrn dostupné literatury na téma kontaminace vodní bioty látkami ze skupiny PFAS. Hlavním cílem této práce je zhodnocení stavu kontaminace evropských sladkovodních ryb, a tedy i vodních ekosystémů. Kromě zhodnocení současného stavu kontaminace 32 druhů ryb z různých zemí Evropy, byly v rámci této práce detekované hodnoty srovnávané s aktuálními limity pro potraviny za účelem vyzdvižení rizika pro člověka.

Klíčová slova:

Bioakumulace, Biomagnifikace, Per – a polyfluorované látky, Ryby, Vodní organismy

Abstract

Perfluorinated and polyfluorinated substances (PFAS) represent a vast group of anthropogenic compounds. These highly stable substances are now globally widespread and can be found in a variety of products as well as in different environmental components. In recent years, PFAS have been associated with a range of toxic effects and risks to humans, although potential exposure pathways have not been thoroughly investigated. In this bachelor's thesis, we focused on the bioaccumulation and biomagnification of these substances in the aquatic ecosystem. The thesis provides a summary of the available literature on the contamination of aquatic biota by PFAS substances. The main aim of this work is to evaluate the state of contamination of European freshwater fish, and thus the aquatic ecosystems. In addition to assessing the current state of contamination in 32 fish species from various European countries, the detected values were compared to current limits on PFAS in food to highlight the risk to humans.

Key words:

Bioaccumulation, Biomagnification, Per – and polyfluoroalkylated substances, Fish, Aquatic organisms

Obsah

Seznam zkratk.....	7
1. Úvod	9
2. Dělení PFAS.....	11
3. Osud PFAS v životním prostředí.....	14
3.1. Historie.....	14
3.2. Metody detekce PFAS.....	15
4. PFAS v akvatických ekosystémech.....	19
4.1. (Eko)toxicita a vliv na vodní ekosystém	19
4.2. Bioakumulace a biomagnifikace PFAS ve sladkovodní biotě.....	20
4.2.1. Biokoncentrace, bioakumulace a biomagnifikace.....	20
4.2.2. Detekované úrovně v biotě	21
4.2.2.1. Biofilm	22
4.2.2.2. Fytoplankton a zooplankton.....	23
4.2.2.3. Makrofyty	24
4.2.2.4. Měkkýši a korýši.....	26
4.2.2.5. Ryby.....	28
4.2.2.5.1. Analýza současné literatury zaměřené na ryb.....	28
4.2.2.5.2. Úrovně PFAS ve sladkovodních rybách Evropy	30
5. Legislativní limity PFAS ve vodní biotě.....	41
5.1. Legislativní limity	41
5.1.1. Regulace v EU	41
5.1.2. Omezení podle nařízení REACH	41
5.1.3. Limity pro vodu a vodní biotu.	42
5.2. Rizika pro člověka.....	42
6. Závěr.....	45
7. Zdroje.....	47

Seznam zkratek

AFFF	Aqueous film-forming foam (z ang.)
BCF	Biokoncentrační faktor
ECF	Elektrochemická fluorace
ECHA	Evropská agentura pro chemické látky
EFSA	Evropský úřad pro bezpečnost potravin
EPA	Agentura pro ochranu životního prostředí
EPS	Extracelulární polymerové látky
FASE	Perfluorované sulfonamidové ethanoly
FASA	Perfluoroalkansulfonamidy
FP	Fluoropolymery
FTOH	Fluorotelomerové alkoholy
FTSA	Fluorotelomer sulfonát
GC	Plynová chromatografie
HFP	Hexafluorpropyleny
HPLC	Vysokoúčinná kapalinová chromatografie
LC	Kapalinová chromatografie
LC-MS/MS	Kapalinová chromatografie s hmotnostní spektrometrií
LOQ	Limit kvantifikace
MS, MS/MS	Hmotnostní detekce
OSHA	Evropská agentura pro bezpečnost a ochranu zdraví při práci
PAF	Perfluoroalkanoylfluoridy
PASF	Perfluoroalkansulfonylfluoridy
PFA	Perfluoroalkoxy polymer
PFAI	Perfluoroalkyljodidy

PFAS	Per – a polyfluorované látky
PFAA	Perfluoroalkylové kyseliny
PFBS	Perfluorobutansulfonová kyselina
PFCA	Perfluoroalkylkarboxylové kyseliny
PFDS	Perfluorodekansulfonové kyseliny
PFDoA	Perfluordodekanová kyselina
PFHpA	Perfluoroheptanová kyselina
PFHpS	Perfluoroheptansulfonová kyselina
PFHxA	Perfluorohexanová kyselina
PFHxS	Perfluorohexansulfonová kyselina
PFNA	Perfluorononanová kyselina
PFOA	Perfluorooktanová kyselina
PFOS	Perfluorooktansulfonová kyselina
PFOSA	Perfluorooktansulfonamid
PFPE	Perfluoropolyethery
PFSAs	Perfluorosulfonové kyseliny
PFUnA	Perfluorundekanová kyselina
PFUnDA	Perfluorundekanová kyselina
POP	Perzistentní organické polutanty
PTFE	Polytetrafluorethylen
PVDF	Polyvinylidenfluoridy
PVF	Polyvinylfluoridy
REACH	Registrace, hodnocení, povolování a omezování chemických látek
SFA	Semifluorované alkany
TFE	Terpolymery
TWI	Tolerovatelný týdenní příjem

1. Úvod

Per – a polyfluoroalkylové látky (PFAS) jsou rozsáhlou skupinou fluorovaných chemikálií čistě antropogenního původu. Z hlediska chemické struktury se jedná o lineární, rozvětvené či cyklické fluorované uhlovodíky s různými funkčními skupinami. Silná vazba mezi atomem uhlíku a fluoru poskytuje těmto sloučeninám extrémní stabilitu a vysokou tepelnou a chemickou odolnost. Zároveň jejich stabilita způsobuje persistenci těchto látek v životním prostředí – jsou vysoce odolné vůči abiotické degradaci a prakticky inertní vůči biodegradaci.

Tyto látky měly či stále mají široké využití v řadě průmyslových odvětví a lze je tak nalézt v mnoha produktech běžné spotřeby. Díky svým unikátním fyzikálně chemickým vlastnostem se PFAS například používaly či používají v hasicích pěnách, v impregnacích nebo v textilu (Lindstrom et al., 2011; Zareitalabad et al., 2013; Zhao et al., 2012). Tyto látky lze tedy mimo jiné nalézt ve spotřebních produktech jako jsou koberce, oblečení, nábytek, venkovní vybavení, obaly na potraviny. Jsou také součástí některých herbicidů, insekticidů a nejrůznějších kosmetických přípravků (Buck et al., 2011; Houde et al., 2006; Key et al., 1997).

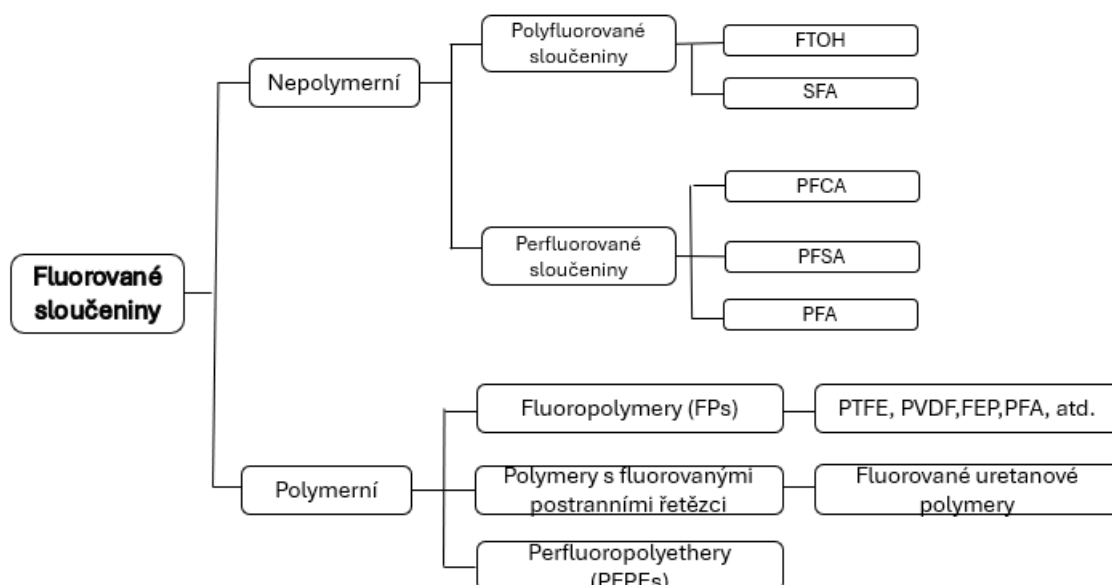
Od počátku 21. století byli zástupci PFAS v životním prostředí detekováni v široké škále biotických i abiotických matric (Higgins et al., 2005; Kannan et al., 2004; Rankin et al., 2016; Yamashita et al., 2005). Zástupci PFAS byli detekováni v rybách, ptácích, savcích, a to i v odlehlých arktických ekosystémech, kde nedocházelo k jejich výrobě ani přímému používání (Butt et al., 2010; Martin et al., 2004). Jedná se o vysoce mobilní látky, které mohou být od svých primárních zdrojů přenášeny na dlouhé vzdálenosti a v dnešní době jsou s vysokou pravděpodobností detekovatelné v krvi každého člověka na světě. Všudypřítomnost těchto látek v kombinaci se známými negativními účinky představuje riziko nejen pro lidské zdraví, ale i pro životní prostředí (United States Environmental Protection Agency – USEPA). Mnoho studií ukazuje, že narušují imunitní systém, zvyšují riziko karcinogenity a mohou mít za následek řadu toxických účinků, jako je například narušení endokrinního systému či reprodukce a prenatálního vývoje plodu, včetně efektů ve druhé generaci (Birnbaum & Staskal, 2004; Randak et al., 2009; Sánchez-Avila et al., 2011).

Tato bakalářská práce se zaměřuje na hodnocení znečištění bioty povrchových vod PFAS ve světě. Hlavními cíli bylo: (1) sumarizovat a kategorizovat současnou literaturu zabývající se

kontaminací vodní bioty polutanty ze skupiny PFAS, (2) zhodnotit pomocí literární rešerše současný stav kontaminace evropských vodních ekosystémů a (3) a zhodnotit, zda detekované úrovně PFAS v rybách jsou v rámci doporučených limitů stanovených pro potraviny.

2. Dělení PFAS

Fluorované sloučeniny lze rozdělit dle chemické struktury na sloučeniny polymerní a nepolymerní. Obecně je uznáváno, že polymery mají velmi odlišné fyzikální, chemické a biologické vlastnosti než samostatné monomery – chemické látky s nízkou molekulovou hmotností (např. methylnmethakrylát versus poly[methylnmethakrylát]). Existuje několik různých definic polymeru, ale základní princip popisuje látku složenou z molekul, které jsou tvořeny sekvencemi jednoho nebo více typů monomerních jednotek (Buck et al., 2011). Přesná kritéria pro rozlišení polymerů od nepolymerů byla stanovena kupříkladu v rámci legislativy Evropské unie REACH (Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals) (Klika, 2015) (Obr.1).



Obrázek 1: Obecná klasifikace fluorovaných sloučenin založená na obecně uznávané terminologii pro nomenklaturu PFAS (Buck et al., 2011).

Mezi hlavní polymerní zástupce lze zařadit fluoropolymery, fluoropolymery s bočním řetězcem a perfluoropolyétery. Fluoropolymery (FP) obsahují atomy fluoru vázané na jeden nebo oba olefinické uhlíkové atomy, čímž vzniká plně fluorovaný polymerní řetězec tvořený pouze uhlíkem, ke kterému jsou přímo připojeny atomy fluoru. Příklady fluoropolymerů zahrnují polytetrafluorethylen (PTFE), polyvinylidenfluorid (PVDF), polyvinylfluorid (PVF), hexafluorpropylen (HFP), terpolymery TFE a ethylen (Buck et al., 2011).

Další skupinou polymerů jsou perfluoropolyethery jsou polymery tvořené jednotkami -CF₂-, -CF₂CF₂- a případně -CF(CF₃)CF₂-, které jsou odděleny atomy kyslíku. Funkcionalizované PFPEs přinášejí vlastnosti, jako je nízká povrchová energie, vysoký kontaktní úhel, snížený koeficient tření a vysoká oleo-hydrofobicita, což z nich činí potenciální alternativy k jiným polymerům, např. fluorotelomerovým a fluorovaným oxetanovým polymerům (Buck et al., 2011).

Polymery s fluorovanými postranními řetězci naopak nemají hlavní kostru z perfluorovaných nebo polyfluorovaných polymerů. Existují 3 skupiny polymerů s fluorovanými postranními řetězci, které se od sebe liší vazbou (akrylátová a/nebo metakrylátová, urethanová a oxetanová) mezi polymerní páteří a polyfluoralkylovými (a případně perfluoralkylovými) postranními řetězci (Buck et al., 2011).

Oproti výše zmíněným polymerním zástupcům, nepolymerní fluorované sloučeniny jsou strukturně jednodušší, mobilnější a představují násobně větší riziko pro životní prostředí. Právě látkám ze skupiny nepolymerních fluorovaných sloučenin (PFAS) se bude věnovat tato práce.

Skupina PFAS v současnosti zahrnuje více než 12 tisíc identifikovaných zástupců (EPA 2021). Z hlediska dělení lze nepolymerní PFAS rozdělit na perfluorované a polyfluorované. Perfluorované látky jsou sloučeniny, u nichž jsou všechny atomy vodíku na všech uhlíkových atomech (s výjimkou uhlíků spojených s funkčními skupinami) nahrazeny atomy fluoru. Polyfluorované látky jsou sloučeniny, u nichž jsou atomy vodíku alespoň na jednom (ale ne na všech) uhlíkových atomech nahrazeny atomy fluoru (Buck et al., 2011).

Perfluorované zástupce PFAS, lze dělit na nákladě jejich různých funkčních skupin. V nedávné době bylo rovněž zavedené dělení PFAS podle počtu perfluorovaných uhlíků na látky s ultrakrátkým, krátkým řetězcem a s dlouhým řetězcem. I přesto, že má toto dělení logický základ odvozený od fyzikálně chemického chování spojeného s rostoucí velikostí řetězce, dosud není kategorizace zcela sjednocená. Podle nařízení č. 1907/2006 Evropské agentury pro bezpečnost a ochranu zdraví při práci (OSHA) se PFAS s krátkým řetězcem označují perfluoroalkylkarboxylové kyseliny (PFCA) s méně než sedmi uhlíky a perfluorosulfonové kyseliny (PFSA) s méně než šesti uhlíky. Naproti tomu U.S. EPA (Agentura pro ochranu životního prostředí, z ang. Environmental Protection Agency) definuje PFAS s krátkým řetězcem jako PFSA s méně než šesti uhlíky.

Perfluoroalkylkarboxylové kyseliny, také známé jako perfluorokarboxylové kyseliny nebo perfluoroalkanoické kyseliny, mají obecný chemický vzorec $C_nF_{2n+1}COOH$. Nejčastěji diskutovanou perfluoroalkylkarboxylovou kyselinou je PFOA (Perfluorooktanová kyselina), chemický vzorec $C_7F_{15}COOH$. PFOA byla mnoho desetiletí používána jako klíčová „pomocná látka“ při výrobě fluoropolymerů, například polytetrafluorethylenem, prostřednictvím disperzního (nebo emulzního) procesu. Díky své hydrofobní povaze a vysoké stabilitě, jsou uplatněny v hodně přípravku, jako jsou emulgátory, surfaktanty nebo lepidla.

Perfluoroalkylsulfonové kyseliny (PFSA), s chemickým vzorcem $C_nF_{2n+1}SO_3H$, představují druhou nejvýznamnější skupinu perfluorovaných karboxylových kyselin (PFAA). V literatuře je nejčastěji používán název perfluoroalkansulfonová kyselina, což je v souladu s doporučeními IUPAC, a tento název budeme používat i zde. Perfluorooktansulfonová kyselina, s chemickým vzorcem $C_8F_{17}SO_3H$, získala největší pozornost od svého prvního globálního detekování v organismech (Giesy & Kannan, 2001) a u lidí (Hansen et al., 2001). Jak bylo zmíněno výše, výroba PFOS, perfluorohexansulfonové kyseliny, perfluorodekansulfonové kyseliny (PFDS) a jejich prekurzorů byla ukončena hlavním výrobcem v roce 2002 (3M Company 2000c). Dříve měla PFOS řadu průmyslových a komerčních aplikací (3M Company 1999). Podle studie globální komerční výroba PFOS byla a podobných sloučenin v podstatě nebo možná výlučně založena na elektrochemické fluoraci (ECF).

Do polyfluorovaných látek patří například fluorotelomerové alkoholy (FTOH), což jsou fluorotelomery s alkoholovou funkční skupinou. Vyrábějí se s různou délkou řetězce v závislosti na použití. Výroba probíhá přidáním olefinu k perfluoroalkylovému jodidu, následovaným reduktivní dehalogenací (Napoli, 1996).

FTOH jsou alkoholy n:2 fluorotelomerů, které mají chemický vzorec $C_nF_{2n+1}CH_2CH_2OH$ (n:2 FTOH), jsou klíčovými surovinami pro výrobu n:2 fluorotelomer methakrylátů a akrylátů (Buck et al., 2011).

Dalším příkladem polyfluorovaných látek jsou semifluorované alkany (SFA), jejichž sumární vzorec je $F(CF_2)_n(CH_2)_mH$ (nebo jednoduše F_nH_m). Za dlouhé SFA se považují ty, které mají 22 nebo více atomů uhlíku (Buck et al., 2011). Od 90. let 20. století se průmyslové směsi látek s dlouhým řetězcem – SFA používají například ve voscích na lyže, protože snižují tření a odpuzují nečistoty díky jejich extrémně nízkému povrchovému napětí (Rogowski et al., 2005).

3. Osud PFAS v životním prostředí

3.1. Historie

PFAS byly objeveny koncem 30. let 20. století, k neúmyslnému objevu první sloučeniny PFAS došlo konkrétně v roce 1938 v americké společnosti DuPont (Smith, 1985). Jednalo se polytetrafluorethylen (PTFE), jenž si roku 1945 patentovala obchodní značka Teflon (Kelly, 2016). Společnost 3M, rovněž sídlící ve Spojených státech, se následně stala největším světovým výrobcem PFAS a od padesátých let 20. století začala komerčně vyrábět PFOA, PFOS a další členy rodiny PFAS (3M Company, 2020). V roce 1951 závod na výrobu plastů společnosti DuPont v západovirginském Parkersburgu zahájil výrobu teflonu. V roce 1953 vědci ze společnosti 3M Patsy Sherman a Samuel Smith objevili perfluoroktansulfonovou kyselinu (PFOS), která se následně po mnoho let používala jako součást různých výrobků. O rok později francouzský inženýr Marc Grégoire potáhl teflonem hrnce své manželky a na základě svého úspěchu založil po dvou letech společnost Tefal na výrobu teflonem potaženého nádobí. PFOS a PFOA se od té doby etablovaly jako nejvíce produkované, distribuované a zkoumané sloučeniny v rámci rodiny PFAS (USEPA, 2016).

K dalšímu rozvoji výzkumu a průmyslové výroby PFAS došlo po tragickém požáru na palubě letadlové lodě amerického námořnictva USS Forrestal, v jehož důsledku roku 1967 výrobci a vědci vyvinuli pěnu obsahující PFAS, hasící pěny (z ang. aqueous film-forming foam (AFFF)) – směs pěny, která rychle hasí oheň a rychle se díky PFAS šíří, což ji po smíchání s vodou činí velmi účinnou proti požárům na bázi ropy a proti dalším hořlavým kapalinám. V roce 1970 již armádní zařízení, civilní letiště a střediska pro výcvik hasičů po celém světě začaly aplikovat AFFF obsahující PFOA, PFOS a PFHxS (Ubel et al., 1980). Vysoká produkce PFAS se posléze odrazila i na kontaminaci životního prostředí i zdraví člověka. Studie z 90. let informovaly o přítomnosti těchto látek v krvi lidské populace (Buck et al., 2011). Především látky PFOS a PFOA byly detekované ve vysokých koncentracích a zároveň spojené s řadou zdravotních problémů, včetně potenciální karcinogenity a endokrinní disrupcí.

Před rokem 2006 se předpokládalo, že hlavními zdroji PFAS jsou atmosférická depozice a přeměna nebo rozklad prekurzorů, což platí zejména pro arktické a antarktické oblasti s minimálním vlivem antropogenních činností (Cousins, 2013). Od té doby však bylo coby hlavní

zdroj PFAS identifikováno průmyslové vypouštění do vodních ekosystémů. Historicky lze výskyt PFAS přímo spojovat se změnami v průmyslových praktikách.

Do počátku 21. století bylo provedeno mnoho studií ukazujících, že se PFAS dostaly nejen do lidského těla, ale také do těl živočichů (Giesy & Kannan, 2001), do oceánů (Yamashita et al., 2005) a pitné vody (Skutlarek et al., 2006). Když byl dokázán vliv těchto látek na organismy, společnost 3M v roce 2002 dobrovolně ukončila většinu své výroby PFAS s dlouhými řetězci, včetně PFHxS, PFOS, PFOA a Perfluorooktansulfonamid (FOSA) (Martin et al., 2010). Nicméně celosvětová produkce dalších PFAS, jako je například PFUnDA, které nebyly veřejností vnímány jako vážné riziko, se naopak zvýšila (Bodin et al., 2016). Národní a mezinárodní iniciativy mezitím začaly podnikat kroky ke globálnímu omezení produkce a používání nejběžnějších PFAS s dlouhými řetězci.

3.2. Metody detekce PFAS

Přestože intenzivní produkce PFAS sahá do 50. let 20. století, až do počátku 21. století byl jejich výskyt v životním prostředí zdokumentován pouze částečně. Díky vývoji nových detekčních metod na přelomu století došlo ke snížení analytických limitů a zvýšení dostupnosti instrumentace vhodné pro analýzu PFAS.

Mezi hlavní metody používané při analýze PFAS v environmentálních matricích patří kapalinová (LC) a plynová chromatografie (GC) s hmotnostní detekcí (MS, MS/MS) (Al Amin et al., 2020). Především vysokoúčinná kapalinová chromatografie (HPLC) je v současnosti nejvíce používaná metoda pro analýzu PFAS s krátkými i dlouhými řetězci v celé řadě matric. Tato analytická metoda je využívána ve většině publikací zabývajících se environmentálním monitoringem a zároveň je zakotvená i v celé řadě legislativních metod.

Existuje několik legislativních metod pro detekci PFAS ve vodě a dalších environmentálních matricích kde jsou využívány výše zmíněné analytické techniky. Například lze jmenovat metody EPA s čísly 533, 537.1, 8327, 1633. Všechny metody obecně následují stejný proces zpracování vzorků mírně přizpůsobený analyzované matici. Hlavním rozdílem je počet sledovaných analytů ze skupiny PFAS, jež se s narůstajícími informacemi o jejich přítomnosti v prostředí a nežádoucími vlastnostmi rozšiřuje.

Jedním z příkladů je metoda EPA 537.1, která byla obnovena z 537 v roce 2020. Na rozdíl od metody 537 je díky ní možné detekovat 18 PFAS namísto předchozích 14. Aplikuje se pro stanovení vybraných per – a polyfluorovaných alkylových látek (PFAS) pitné vody. Využívá extrakci na pevnou fázi (SPE) a kapalinovou chromatografii v kombinaci s hmotnostní spektrometrií (LC/MS/MS) (U.S. EPA, 2020).

Metoda 533 rovněž popisuje stanovení PFAS v pitné vodě pomocí aniontové výměnné extrakce pevnou fází a LC-MS. Pomocí této metody lze stanovit celkem 25 PFAS s 12 nebo méně uhlíkovými atomy, včetně PFCAs, PFSAAs či telomerů (Partington et al., 2024).

Metoda 8327 popisuje stanovení 24 zástupců PFAS ve vodě nevhodné ke konzumaci, půdě a pevných odpadech za použití obdobných výše zmíněných analytických postupů (Partington et al., 2024).

Mezi novější metody patří EPA 1633 která je optimalizovaná pro analýzu PFAS v různých maticích (od odpadní a povrchové vody po pevné matrice, jako jsou tkáň vodních organismů (Denly & Morin, 2022).

Různé varianty LC se tedy běžně využívají pro analýzu polárních, málo těkavých PFAS (tj. PFCA, PFSA), zatímco plynová chromatografie (GC) ve spojení s hmotnostní detekcí je vhodným nástrojem pro analýzu těkavých a polotěkavých PFAS (tj., FTOH, perfluorované sulfonamidové ethanoly, FASE) (Jahnke & Berger, 2009). Tato technika se používá především při analýze atmosférického transportu těkavých i krátkých PFAS a dalších zástupců, které lze těžko stanovit pomocí LC-MS/MS.

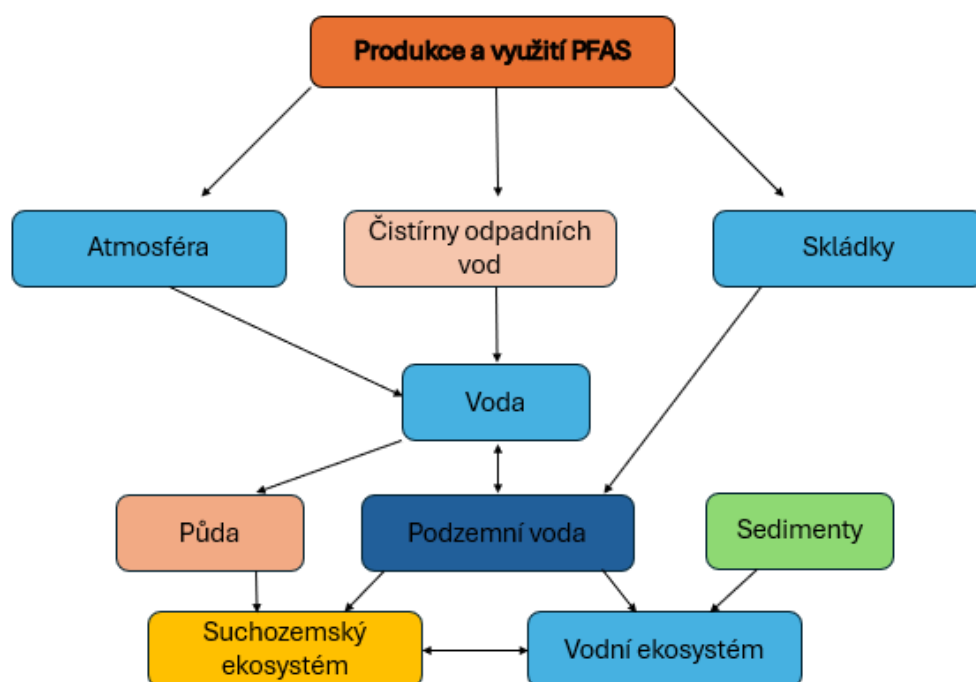
3.3. Zdroje PFAS v povrchových vodách

Látky ze skupiny PFAS sdílejí společnou charakteristiku jsou extrémně stabilní. Všechny PFAS buď úplně nebo částečně přecházejí do velmi perzistentních forem, které setrvávají v životním prostředí (Ivy et al., 2012). Například doba rozkladu perfluoroalkanů, jedné z forem PFAS, se odhaduje až tisíce let. Znamená to, že i kdyby emise PFAS do životního prostředí náhle ustaly, v přírodě by již existující látky přetrvaly po tisíce let, pravděpodobně i déle. Právě kvůli své vysoké perzistenci a neustálé emisi se PFAS hromadí v životním prostředí. Existují

však také prekuzory PFAS, jako jsou fluorotelomerové alkoholy, které se mohou abioticky nebo biologicky transformovat na iontové PFCA nebo PFSA.

Vzhledem k jejich odolnosti, tendenci k hromadění a možným negativním účinkům na životní prostředí upoutaly PFAS pozornost veřejnosti po celém světě. Zástupci PFAS s dlouhými řetězci jsou do jisté míry lipofilní a mají značný potenciál pro bioakumulaci, zatímco zástupci s krátkými řetězci jsou obvykle nalézáni ve vodné fázi prostředí (Ahrens et al., 2009). V současnosti byly PFAS detekované ve zpracované pitné vodě, podzemní vodě, oceánech, jezerech, řekách, dešťové vodě, sněhu, komunálních splašcích, čistírnách odpadních vod, skládkových filtrátech a mnoha dalších matricích, včetně vodní i suchozemské bioty (Hamid et al., 2018; Pan et al., 2014; Sammut et al., 2017; Yang et al., 2011).

PFAS jsou relativně vysocé rozpustné ve vodě, a proto je právě voda považována za hlavní způsob šíření PFAS mezi různými částmi životního prostředí a organismy. Hlavní cesty vstupu PFAS do životního prostředí a jejich následný osud je zobrazen na obrázku 2.



Obrázek 2: Osud PFAS v životním prostředí, přepracováno dle (Ahrens & Bundschuh, 2014).

Současné literární zdroje se shodují na hlavních cestách vstupu PFAS do akvatických ekosystémů. Mezi hlavní zdroje patří nedostatečně přečištěná odpadní voda, splach z hasičských tréninkových lokalit, či průsaky ze skládek odpadu (Podder et al., 2021). Právě zdroje PFAS v životním prostředí jasně souvisí s jejich využitím ve specifických odvětvích.

Podle agentury US EPA jsou PFAS nejčastěji detekované v: (i) materiálech pro balení potravin, (ii) kosmetice a domácích produktech, (iii) v hasících pěnách, pracovních či industriálních prostředích.

Potravinové obaly, respektive nepromastitelný papír, jsou poměrně velkým zdrojem PFAS v životním prostředí. Jsou vyráběny nanesením PFAS na povrch materiálů, aby se zvýšila odolnost vůči vodě, oleji a zpomalil se proces rozkladu potravin. Hlavními produkty jsou papírové nádoby, sáčky na popcorn, formičky na muffiny, kelímky na instantní nudle, nápojové obaly a pečicí papír. Obsah PFAS samozřejmě závisí na výrobci a konkrétním produktu. Po použití jsou materiály zlikvidovány a mohou být uloženy na skládku odpadu. Nedostatečně izolovaná skládka umožňuje průsaku vody s obsahem PFAS pronikat do podzemních nebo povrchových vod (Yin et al., 2017). Tento problém byl hlášen v několika pokročilých zemích, jako jsou USA, EU a Austrálie, ale o jeho rozsahu není mnoho známo v rozvojových zemích, včetně Číny, Thajska, Indie a Egypta.

Dalším zdrojem PFAS jsou produkty určené pro běžné domácí použití, jako jsou přípravky na odstranění skvrn a vodoodpudivé přípravky, nepřilnavé povlaky, čisticí prostředky. Všechny tyto prostředky následně končí v odpadní vodě. Nedostatečná účinnost současných technologií pro odstranění těchto látek umožňuje vstup PFAS do povrchových vod.

Rovněž produkty a tréninkové areály či místa použití protipožárních prostředků a hasících pěn na bázi AFFF představují nezanedbatelný zdroj PFAS v povrchové vodě. Zvláště materiál AFFF obsahuje významné množství PFAS sloučenin, včetně PFCA, PFSA, switterionických, fluorotelomerových a dalších nových tříd, jež zatím nebyly identifikovány. Tyto látky pronikají z místa použití skrz půdní vrstvy a dostávají se hlouběji do podzemní vody (Phong Vo et al., 2020). V menší míře se při používání těchto produktů kontaminuje oblečení hasičů a při jeho praní dochází ke kontaminaci odpadní vody (Rotander et al., 2015).

Dalším lokálním zdrojem PFAS jsou pracoviště zahrnující výrobní zařízení a různá průmyslová odvětví. Typickými činnostmi jsou chromování, výroba elektroniky nebo těžba ropy. Kupříkladu odpadní voda z chromování v provincii Ťiang-su (Čína) obsahuje náhradní sloučeninu PFAS (F-53 B) v koncentraci 65,7 $\mu\text{g/l}$ (Bao et al., 2019). Ve výtoky odpadní vody z průmyslu chromování ve městě Wen-čou v Číně pak byla detekována sloučenina F-53 B v koncentracích 43 až 78 $\mu\text{g/l}$ (S. Wang et al., 2013).

4. PFAS v akvatických ekosystémech

4.1. (Eko)toxikita a vliv na vodní ekosystém

Toxické účinky PFAS. Toxicita a Ekotoxicita, s důrazem na ryby.

Mnoho zástupců PFAS bylo v posledních letech přímo spojeno s celou řadou nežádoucích účinků. Toxické účinky nejznámějších zástupců jsou předmětem mnoha studií, a to jak *in vitro*, tak *in vivo* podmínkách na celé baterii různých organismů včetně epidemiologických studií na lidech. Vysoký poločas eliminace především PFAS s dlouhým řetězcem způsobuje kumulaci těchto látek v organismu. Jakmile koncentrace PFAS dostáhne určité úrovně, může jejich přítomnost vyvolávat široké spektrum negativních účinků jako jsou poruchy reprodukce či metabolismu, vývojové poruchy, narušení imunitního, oxidační stres či karcinogeneze. Tyto účinky byly studovány u různých experimentálních organismů, včetně vodních organismů. Vodní organismy žijí celý svůj život či jeho převážnou část v kontaminovaném prostředí a lze předpokládat, že budou vystavené největšímu zatížení PFAS. V porovnání s jinými skupinami vodních organismů jsou ryby na vrcholu potravního řetězce a hrají klíčovou roli v regulaci ostatních komunit. Přestože se v experimentálním výzkumu používají jen několik desetiletí, jejich přínosy jsou ve srovnání s jinými experimentálními zvířaty nenahraditelné (Ma et al., 2023). Vyšší koncentrace u vodních živočichů mohou vést k poškození jater, ztrátě tělesné hmoty, negativním účinkům na trávicí systém a reprodukční cyklus, vývojovým poruchám a v některých případech dokonce i k úhynu jedince (Jandová et al., 2006).

Jedním z nejčastějších pozorovaných toxických účinků PFAS u vodních organismů je reprodukční toxicita (Y. Wang et al., 2013), poškození reprodukčního systému u embryí a larev (Ye, 2008), inhibice růstu pohlavních žláz u samic Dánia pruhovaného (*Brachydanio rerio*) (Du et al., 2009), snížené hustoty a aktivity zárodečných buněk a poškození vývoje samčích gonád (Y. Wang et al., 2013), PFOS a PFOA, jsou spojovány s neplodností (Kim et al., 2020; Tarapore & Ouyang, 2021) i.

PFAS rovněž způsobují vývojovou toxicitu: například zpoždění líhnutí (Zhao et al., 2016), snížení míry líhnutí (Ye, 2008) a vrozené vývojové vady larev (Du et al., 2009). Hrubé vývojové malformace embryí mohou být vyvolány expozicí PFOS, včetně malformace páteře

(Li et al., 2015) a malformace ocasu (Zhao et al., 2016). U dospělých jedinců zpomaluje expozice PFOS růst a vývoj (Ye, 2008; Chen et al., 2014; Xia et al., 2013), zmenšuje délku těla (Chen et al., 2014) a hmotnost (Du et al., 2009).

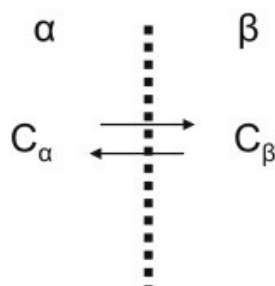
Dalším často pozorovaným toxickým účinkem PFAS je narušení bazálního metabolismu. Pro dospělé jedince má PFOS výrazný vliv na lipidový metabolismus (Yao, 2018), což se projevuje zejména hromaděním tuků v játrech u samců (Cui et al., 2012). PFOS snižuje koncentraci lipoproteinů s nízkou/velmi nízkou hustotou (LDL/VLDL) v séru samců (Cheng et al., 2016), přičemž dochází k akumulaci lipidových kapének v játrech samců (Du et al., 2009), degeneraci tukových jater (hepatická steatóza) u dospělých samců (Cheng et al., 2016; Cui et al., 2017) a ke změnám v expresi genů *fabp10a*, které jsou spojeny s metabolismem mastných kyselin v játrech (Khazaei et al., 2020).

V minulosti bylo prokázáno, že větší koncentrace PFAS ovlivňuje gonády ryb. Nicméně, toxicitě na buňkách gonád nebyla doposud věnována taková pozornost jako u buněk jater nebo žaber, i přesto, že je známo, že se PFAS v gonádách výrazně akumulují (Mansour et al., 2018). Ahrens et al., 2015 zkoumali okouna říčního (*Perca fluviatilis*) ve Švédsku, a bylo zaznamenáno, že 6:2 FTSA, PFOS a PFHxS se primárně akumulují v gonádách zkoušených ryb, zatímco PFOSA, PFDS a PFCA se převážně akumulovaly v játrech. Podobně, štiky (*Esox lucius*) a plotice obecné (*Rutilus rutilus*) z polských jezer vykazovaly vyšší koncentrace PFOS a PFOA v gonádách než v játrech (Surma et al., 2021).

4.2. Bioakumulace a biomagnifikace PFAS ve sladkovodní biotě

4.2.1. Biokoncentrace, bioakumulace a biomagnifikace

Biokoncentrace je proces hromadění chemických látek přenášených vodou u ryb a dalších vodních živočichů prostřednictvím jiných než potravních cest. Proporční konstanta, která vyjadřuje vztah mezi koncentrací chemické látky ve vodě a její koncentrací ve vodním živočichovi při dosažení rovnováhy, se nazývá biokoncentrační faktor (BCF) (Schmitz, 2018). Symbolicky je tento děj vyjádřen jako:



Obr. 3: Úkazka jak symbolicky funguje BCF. Schmitz, 2018

kde C_α je koncentrace v α fázi a C_β je koncentrace v β fázi. BCF pro tento systém je jednoduše vyjádřen jako: $BCF = \frac{C_\beta}{C_\alpha}$ (Schmitz, 2018)

Bioakumulace je proces hromadění chemických látek v organismu, ke kterému dochází, pokud je rychlost příjmu vyšší než rychlost vylučování. Chemické látky se do organismu dostávají prostřednictvím expozice abiotickému prostředí (půda, voda, vzduch) nebo jako dietní příjem (trofický přenos) (Popek, 2017).

Biomagnifikace je poté proces, při kterém se koncentrace kontaminantů zvyšují v tkáních vyšších druhů v potravním řetězci. Kontaminované menší organismy jsou konzumovány většími zvířaty, v jejichž tkáních a orgánech se následně chemické látky hromadí a zvětšují. Zvířata na vrcholu potravního řetězce, včetně lidí, čelí riziku hromadění významných koncentrací chemických látek prostřednictvím biomagnifikovaného potravního řetězce (Popek, 2017). Porozumění procesům bioakumulace může mít důležité důsledky pro ochranu lidí a dalších organismů před nepříznivými účinky expozice kovům, chemickým látkám a jiným polutantům.

4.2.2. Detekované úrovně v biotě

V akvatických ekosystémech jsou bezobratlí, plankton a mikroorganismy zásadním článkem pro oběh materiálů a tok energie. Bioakumulace a následná toxicita u těchto organismů přímo ovlivňuje přežití ostatních zvířat v potravním řetězci. Například měkkýši jsou významnými indikátory znečištění životního prostředí. Často se používají ke studiu biologické dostupnosti různých vodních kontaminantů díky jejich širokému rozšíření, početným populacím, snadnému odchytu a laboratornímu chovu, silné schopnosti akumulovat

znečišťující látky a nízké metabolické rychlosti (Ma et al., 2022). Ryby, oproti nižším organismům představují ideální dlouhodobý „pasivní vzorkovač“ kontaminace prostředí a zároveň i potenciální zdroj expozice člověka v případě jejich konzumace.

4.2.2.1. Biofilm

Biofilmy, které mohou být dominované řasami nebo mikroorganismy, zastávají klíčovou roli při přenosu organických znečišťujících látek na vyšší trofické úrovni organismů tím, že slouží jako potravní zdroj pro mnoho nízko umístěných akvatických bezobratlých (Issa et al., 2020). Pro studium bioakumulace PFAS ve sladkovodních akvatických ekosystémech je důležité zaměřit se na všechny trofické úrovni výše zmíněných. Biofilmy jsou ve sladkovodních systémech neustále přítomné a mohou představovat potenciální cestu pro přenos kontaminantů na vyšší trofické úrovni, jako jsou ryby a bezobratlí. Biofilmy se převážně skládají z přilnavých mikroorganismů, které jsou zanořené v extracelulárních polymerových látkách (EPS), obsahujících polysacharidy, proteiny, lipidy a DNA (Aggarwal et al., 2015). Výzkum ukázal, že pasivní expozice organickým znečišťujícím látkám (expozice ve vodním sloupci) může být dominantní cestou bioakumulace pro organismy, které konzumují biofilmy (Lundqvist et al., 2012).

Pouze několik málo studií se doposud zabývalo přenosem PFAS skrz biofilmy do vyšších živočichů. V těchto prostředích mohou PFAS přilnout k povrchu biofilmu, být zahrnuty do extracelulárních polymerových látek nebo se hromadit uvnitř buněk (Gerbersdorf et al., 2015). V terénním výzkumu provedeném Munoz et al., 2018 byly často zaznamenány detekce PFAS s dlouhým řetězcem (80–100 %) ve vzorcích biofilmu, přičemž PFOS mezi kontaminanty převažoval (53–92 %) (Munoz et al., 2018). Složení biofilmů může být různorodé, což má vliv na do jisté míry variabilní bioakumulaci PFAS. Vysvětlením může být, že někteří zástupci PFAS vykazují lipofilní a proteinofilní vlastnosti (Luebker et al., 2002; W. Zhang et al., 2013; Zhong et al., 2019). V jiné terénní studii s nízkými koncentracemi PFAS bylo zjištěno, že biofilmy akumulují širokou škálu PFAS (10 z 14 analyzovaných), zatímco fytoplankton akumuloval relativně méně (Penland et al., 2020). Další nedávný výzkum ukázal totožný výsledek a doložil, že se procentuální zastoupení různých PFAS v biofilmu významně lišilo od rozpuštěných PFAS v povrchové vodě jezera Taihu v Číně (Y. Zhang et al., 2022). To

naznačuje, že řasy mohou hrát v bioakumulaci PFAS určitou roli, ale při srovnání fytoplanktonu s biofilmy může hrát zásadní roli také EPS a povrchová heterogenita.

Přestože je množství studií omezené, výsledky naznačují, že biofilmy mohou významně přispívat k biologické dostupnosti PFAS pro jejich konzumenty. Z dostupné literatury lze usuzovat, že biofilmy jsou velmi heterogenní a obsah bílkovin a lipidů může hrát velkou roli v bioakumulaci PFAS a následném trofickém transferu. Bioakumulační faktor se ukázal být závislý na koncentraci PFAS (Munoz et al., 2018).

4.2.2.2. Fytoplankton a zooplankton

Stejně jako výše zmíněné mikrobiální biofilmy, jsou mikrofyty mikrofyty nenahraditelným objektem při studiu akvatické ekologie a často se rovněž používají k hodnocení zdraví vodních ekosystémů. Zooplankton taktéž hraje důležitou roli v akvatických potravních sítích, protože přenáší energii a organickou hmotu od bazálních producentů (fytoplanktonu a bakterií) na vyšší trofické úrovně až po velké predátory (Frederiksen et al., 2006). V trofickém řetězci je zooplankton také zdrojem expozice kontaminantům pro predátory, jeho role v procesech bioakumulace/biomagnifikace látek ze skupina PFAS však není dostatečně objasněna. Teprve nedávno se některé podskupiny zooplanktonu staly předmětem specifických studií (Travers et al., 2007).

V Italské studii Pascariello et al., 2019 bylo sledováno rozložení a sezónní variace zooplanktonu ve třech jezerech. Žádné významné rozdíly v koncentraci PFAS mezi velikostními frakcemi zooplanktonu nebyly pozorovány. Podle hypotézy biomagnifikace by největší frakce, obsahující více predátorů než filtrátorů nebo býložravých korýšů, měla být preferovanou frakcí pro akumulaci kontaminantů. Výsledky však naopak ukázaly, že největší frakce neměla statisticky významné rozdíly oproti ostatním a frakce o velikosti 850 μm byla viditelně méně kontaminovaná než frakce o velikosti 450 μm . PFOS byl detekován v 96 % vzorků a byl dominující sloučeninou ve všech jezerech, dosahující maximální koncentrace 18,9 ng/g mokré váhy v jezeře Maggiore. V jezeře Iseo představoval 32 % celkové koncentrace PFAS v zooplanktonu, v jezeře Como 52 % a v jezeře Maggiore dokonce 67 %. Zbylé dva zástupci PFCA (PFBS, PFHxS) byly zjištěny pouze v signifikantních koncentracích v jezeře Iseo. Ze zástupců PFCA, dlouhé řetězce ($C > 9$) převažovaly v zooplanktonu, zatímco krátké

řetězce (s 6–7 atomy uhlíku) byly detekovány pouze v několika vzorcích (asi 10 %) a v nižších koncentracích (maximální hodnota: 0,9 ng/g mokré váhy). PFOA bylo zjištěno asi v 65 % vzorků, ale představovalo pouhých 11,5 % celkové koncentrace PFAS v jezeře Iseo a přibližně 6 % v ostatních dvou jezerech (Pascariello et al., 2019)

Ve studii Lam et al., 2014 byly analyzovány vzorky fytoplanktonu, mikrozooplanktonu a mezozoplanktonu. PFHxA (perfluorohexanová kyselina), PFHpA (perfluoroheptanová kyselina), PFOA, PFHxS a PFDS nebyly detekovány v žádném planktonovém vzorku. Přestože PFNA (perfluorononanová kyselina) byla detekována nejčastěji (83 %), nejvyšší průměrná koncentrace PFAS byla zaznamenána u PFOS (2,08 ng/g) v planktonových vzorcích. Je třeba poznamenat, že druhá nejvyšší průměrná koncentrace PFAS byla u PFDoA (perfluordodekanová kyselina) s hodnotou 0,36 ng g⁻¹, což je přibližně šestkrát méně než průměrná koncentrace PFOS. Průměrné koncentrace dalších PFAS byly v následujícím pořadí PFNA > PFUnA (perfluorundekanová kyselina) > PFDA > PFDoA.

Existuje velmi málo studií, které se zabývaly monitoringem PFAS v zooplanktonu. Průměrná koncentrace PFOS ve vzorcích zooplanktonu analyzovaných v této studii byla relativně nižší než ta, která byla hlášena z Číny – 4,18 ng g⁻¹ (Li et al., 2008);, nebo z Barentsova moře (Haukås et al., 2007; průměr = 3,85 ng g⁻¹), ale vyšší než ta, která byla hlášena ze západní Arktidy (Powley et al., 2008; max. = 0,2 ng g⁻¹) a východní Arktidy (Tomy et al., 2004; průměr = 1,8 ng g⁻¹). PFNA nebyla detekována ve vzorcích zooplanktonu z Barentsova moře, ale byla nalezena ve vzorku z Pekingu, Čína (Li et al., 2008); 0,15 ng g⁻¹.

Ačkoli PFOA nebyl detekován v žádném planktonovém vzorku v této studii ani ve vzorcích zooplanktonu z Bank Islandu v západní Arktidě (Powley et al., 2008), v relativně vysokých koncentracích byl nalezen ve vzorcích zooplanktonu z Frobisher Bay (Tomy et al., 2004); průměr = 2,6 ng g⁻¹ ww), Barentsova moře (Haukås et al., 2007; průměr = 3,15 ng g⁻¹ ww) a jezera Gaobeidian (Li et al., 2008); průměr = 0,05 ng g⁻¹ ww).

4.2.2.3. Makrofyty

Vodní makrofyty hrají klíčovou roli ve sladkovodních ekosystémech – ať už jako zdroje potravy, recyklaci živin a jako ochrana před predátory či klimatickými jevy. Jako primární

producenti zachycují a recyklují uhlík, živiny a další prvky, ovlivňují stabilitu půdy/sedimentů a podmínky toku na rozhraní sediment-voda (Lewis et al., 2022).

Studie zabývající se chováním bioakumulace perfluoralkylových látek (PFAS) v akvatických makrofytech jsou rovněž poměrně omezené. Pouze několik studií se zabývalo bioakumulací PFAS ve sladkovodních rostlinách v terénních podmínkách zabývalo pouze několik studií (D. Q. Zhang et al., 2020; Zhou et al., 2017; Wang et al., 2019). Novější studie (Zhou et al., 2017) využila konstruovaný mokřad osázený *Typha angustifolia* a kontaminovaný osmi různými PFAS. Hlavním výsledkem bylo, že PFAS krátkým řetězcem byly přenášeny z kořenů do nadzemních částí rostliny, zatímco sloučeniny s dlouhým řetězcem se koncentrovaly v kořenech. Byla rovněž pozorována významná pozitivní korelace mezi bioakumulačním faktorem pro celou rostlinu a délkou řetězce PFAS.

Ve studiích z reálného prostředí Wang et al. uvedli hodnoty BAF pro 12 různých PFAS. Výsledky této studie naznačují, že s rostoucí délkou perfluoroalkylového řetězce se hodnoty BAF zvyšují u minimálně u čtyř druhů ponořených rostlin (Wang et al., 2019). Tento trend se však neprojevil u šesti vynořených druhů rostlin studovaných ve stejné oblasti (Zhou et al., 2017). Jak autoři naznačili, rozdíl v trendech může být důsledkem různého věku makrofyt, což se zdá ukazovat, že hlavní cestou expozice je vodní sloupec, a nikoliv příjem ze sedimentu.

Druhy akvatických rostlin a jejich prostředí (přisedle, vynořené, s plovoucími listy nebo volně plovoucí) ovlivňují rozsah akumulace PFAS a to, které sloučeniny jsou preferenčně akumulovány. Ve studii Pi et al., 2017 byly testovány dva druhy makrofyt, přisedlý šípatkovec horemanův (*Echinodorus horemanii*) a volněplavoucí Tokozelka nadmutá (*Eichhornia crassipes*).

U *E. crassipes* se hodnoty pro celou rostlinu pohybovaly přibližně od 0,03 d⁻¹ (PFTeDA) do 0,24 d⁻¹ PFBS, což naznačuje relativně pomalejší eliminaci PFCA s dlouhými řetězci. Naopak hodnoty pozorované u *E. horemanii* byly mezi různými PFAS srovnatelné. Tento nálezný může být způsoben růstovými efekty pozorovanými u tohoto druhu během fáze čištění. Listy *E. horemanii* taky vykazovaly vyšší hodnoty koeficientu k ve srovnání s listy *E. crassipes*, což je pravděpodobně důsledkem distribuce PFAS přes výměnu mezi listy a vodou u přisedlého makrofytu.

Bylo pozorováno, že ponořené a volně plovoucí akvatické rostliny měly podobné hodnoty BCF pro celou rostlinu (Pi et al., 2017). PFCA s dlouhými řetězci ukazovaly nejvyšší

BCF. Nejnižší BCF, pohybující se v rozmezí od 17,3 do 123 L/kg, byly pozorovány u PFAS s délkou perfluoroalkylového řetězce mezi 4 a 9 (tj. PFBS, PFHxA, PFHxS, PFHpA, PFOA, PFOS, PFNA a PFDA). Složitost terénních podmínek vede k mnoha environmentálním faktorům, které mohou ovlivnit hlášené hodnoty a způsobit velké rozdíly v uváděných hodnotách. Ponořené druhy vykazovaly vyšší potenciál bioakumulace PFAS s dlouhým řetězcem v nadzemních částech než volně plovoucí druhy (Pi et al., 2017).

Nicméně BCF založené na koncentracích v listové tkáni byly zřetelně odlišné mezi dvěma druhy makrofyt. Druh *E. horemanii* obecně vykazoval vyšší BCF v listech než plavoucí *E. crassipes*. Například listový BCF pro PFOS byl 55 L/kg u *E. horemanii*, což bylo téměř 4krát více než u *E. crassipes* (15 L/kg).

Dostupná data ukazují, že PFCA a PFSA se mohou v rostlinách výrazně akumulovat, a že délka perfluoroalkylového řetězce a hydrofobicita jsou klíčovými faktory potenciálu bioakumulace PFAS. (Pi et al., 2017)

4.2.2.4. Měkkýši a korýši

Porozumění účinkům kontaminantů na sladkovodní měkkyše je klíčové pro úsilí o jejich ochranu a hodnocení environmentálních rizik, měkkýši totiž patří mezi druhy, které jsou na vodní kontaminanty jedny z nejcitlivějších (Hazelton et al., 2012).

V posledních letech vyšlo několik studií zabývajících se kontaminací vyšších organismů jako jsou měkkýši a korýši. S ohledem na předchozí kapitoly a organismy, u této skupiny je k dispozici násobně více literatury, a to jak z in vitro studií, tak z monitoring. Například ve studii Yun et al., 2023 byli tři sladkovodní bentičtí bezobrátki – červi (*Lumbriculus variegatus*), škeble (*Elliptio complanata*) a plži (*Physella acuta*) – vystaveni po dobu 28 dní syntetickému sedimentu s přídatkem PFAS. Po ukončení experimentu byly koncentrace PFAS nalezené u plžů byly 61,7, 39,8 a 29,2 ng/g (ww). Je pozoruhodné, že tyto koncentrace byly srovnatelné s terénní studií, kterou provedl Penland et al., 2020, kde byla průměrná koncentrace 14 PFAS (z nichž 11 bylo stejných jako v této studii) u měkkyšů 25,5 a 12,2 ng/g. Výsledky těchto studií naznačují, že akumulace PFAS u bentických makroinvertebrátů je relativně rychlý proces, a to

s ohledem na krátké období expozice (28 dní) v této studii ve srovnání s dlouhodobou expozicí v terénu (měsíce až roky).

V další studii Giffard et al., 2022 byla průměrná koncentrace PFOS v bivalviích $1,82 \pm 10,4$ ng/g. PFOA byla také často přítomná ve studiích s celkovými průměrnými koncentracemi podobnými PFOS. Na rozdíl od PFOS měla průměrná koncentrace PFOA v tkáních mlžů $1,51 \pm 3,44$ ng/g ww s tendencí být vyšší než u jiných druhů. Mlži jsou obecně primárními konzumenty (tj. býložravci a detritivory), kteří se živí na nižších úrovních potravního řetězce, zatímco hlavonožci a korýši mohou být sekundárními konzumenty (tj. predátory a omnivory).

Jedna z posledních studií vydaná v roce 2024 (Koban et.al., 2024) využila korbikulu asijskou (*Corbicula fluminea*) pro biomonitoring PFAS. *Corbicula fluminea* jsou invazivní, hojní mlži a filtrátoři, kteří žijí na rozhraní vody a sedimentu v akvatických prostředích. V *C. fluminea* bylo detekováno 8 PFAS, včetně dvou unikátních pro toto médium (PFPeS, PFDA). Součet koncentrací 8 analyzovaných PFAS v *C. fluminea* se pohyboval v rozmezí od 6,15 do 18,0 ng/g ww (medián 10,96 ng/g ww), přičemž PFHxA se vyskytovala v nejvyšších koncentracích (2,24–9,96 ng/g ww; medián 5,02 ng/g ww). Podobně jako v jiných médiích, bylo PFAS s krátkým řetězcem nalezeno více, než ostatních 11 PFAS s dlouhým řetězcem v *C. fluminea* (62 %) a PFCAs tvořily 81 % z 8 PFAS podle hmotnostního podílu. Výskyt sloučenin s krátkým řetězcem v sedimentu a v *C. fluminea* byl neočekávaný, protože většina předchozích studií naznačovala vyšší koncentrace PFAS s dlouhým řetězcem ve srovnání s PFAS s krátkým řetězcem v obou médiích (Fujii et al., 2020; Lee et al., 2020). Ve srovnání s bioakumulací u ryb byly koncentrace PFAS s krátkým řetězcem u mlžů v této studii o několik řádů vyšší; tento výsledek však může být vysvětlen přisedlým způsobem života *C. fluminea* a kombinací krmení.

Tyto výsledky byly podobné studii od Teunen et al., 2021, která také detekovala vyšší koncentraci PFAS s krátkým řetězcem, včetně PFHxA, v měkkýších ve srovnání s rybami. Mezi lokalitami se koncentrace PFAS ve škeblích pohybovaly v rozmezí 8,56–157 ng/g (medián: 22,4 ng/g). Ve škeblích byly profily PFAS dominovány PFOA a vykazovaly vyšší relativní podíl PFAS s krátkým řetězcem, zatímco profily PFAS v rybách dominoval PFOS. Všechny druhy škeblí navíc zřetelně zaujímaly nižší trofickou úroveň než oba druhy ryb, a to na základě analýzy stabilních izotopů.

Tyto výsledky prokazují rozmanité koncentrace PFAS v měkkýších po celém světě. Ukazují, že je potřeba provést více studií zabývajících se PFAS v měkkýších prováděných v různých geografických lokalitách. Umožnilo by to lepší pochopení kontaminace PFAS na

globální úrovni a jejich dopadů na různé komunity po celém světě, stejně jako by pomohlo udržovat výzkum měkkýšů, jejich sběr, doporučení a politiky týkající se konzumace měkkýšů aktuální.

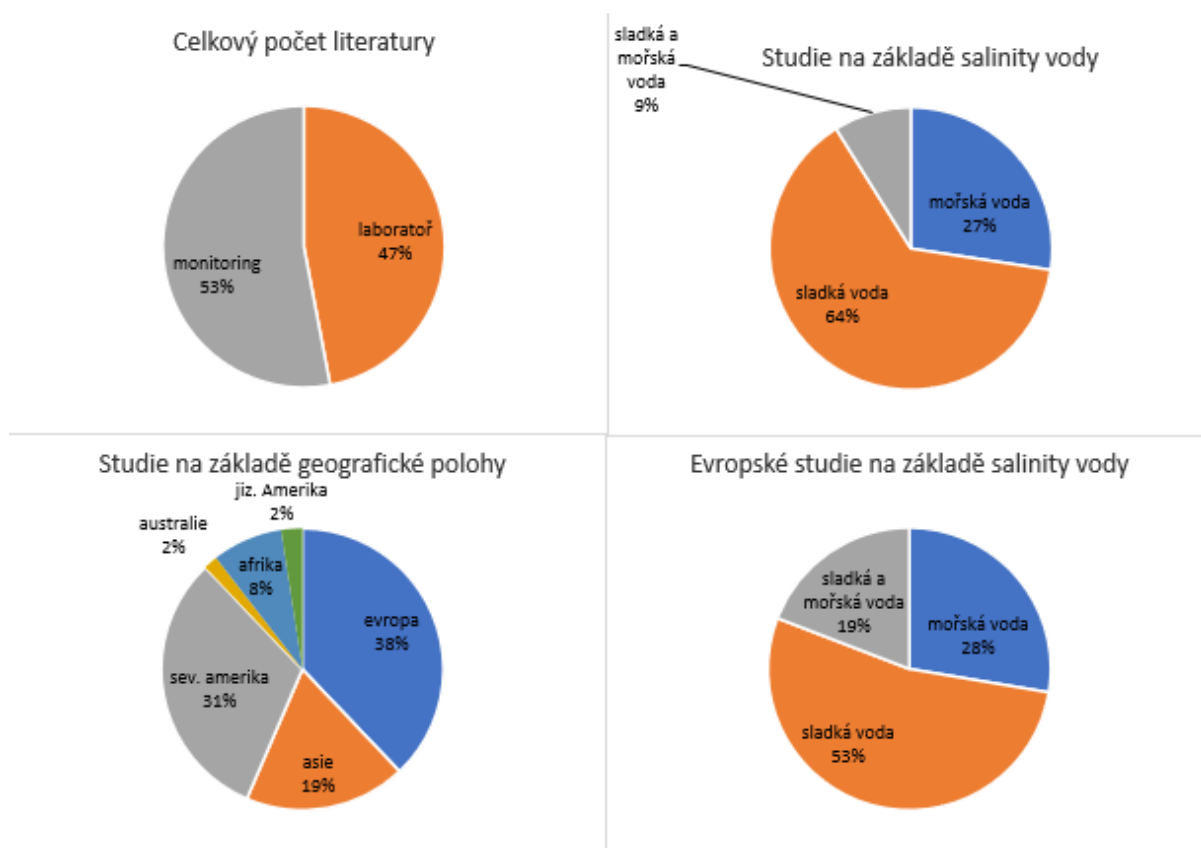
4.2.2.5 Ryby

4.2.2.5.1 Analýza současné literatury zaměřené na ryb

Oproti předchozím organismům je dostupná literatura na téma kontaminace ryb poměrně bohatá. Z tohoto důvodu byla v rámci této práce nejprve provedena analýza současné literatury zabývající se kontaminací ryb polutanty ze skupiny PFAS. Hlavním cílem této analýzy byla identifikace relevantních studií zaměřujících se na monitoring ryb. V první fázi byl proveden sběr zdrojů (publikací) dostupných na *webofscience.com* ke dni 29.1.2024. Pro identifikaci relevantních studií byla použita 2 klíčová slova "fish" (ryba) a "PFAS".

Z celkového počtu 402 studií se 168 zabývalo jinými tématy než kontaminací vodních ekosystémů látkami ze skupiny PFAS. Ze zbývajících 234 publikací bylo 47 % věnováno výzkumu v laboratoři, což představuje 110 publikací. Zbývajících 124 studií (53 %) se zaměřilo na monitorování PFAS v reálném prostředí. Tato analýza poskytuje přehled o povaze studií publikovaných na dané téma a zároveň vyzdvihuje jak důležitost laboratorních experimentů, tak monitorovacích kampaní.

Hlavním zaměřením této práce je hodnocení stupně zatížení vodních ekosystémů, a proto je největší pozornost věnována studiím zabývajícím se monitoringem bioty vodních ekosystémů. Z celkového počtu 124 nalezených publikací se jich 79 (64 %) věnovalo kontaminaci sladké povrchové vody, respektive její bioty. Oproti tomu studie zaměřené na mořskou vodu tvořily 34 publikací, což představuje zhruba 27 %. Zbývajících 11 publikací (9 %) zkoumalo oba zmíněné typy vodního prostředí. Tato práce se bude zabývat důkladnou analýzou dostupných studií zaměřených na kontaminaci sladkovodní bioty.



Obrázek 3: Analýza publikovaných dat získaných z webové stránky webofscience.com

Na základě dat zobrazených na obrázku číslo 3 lze pozorovat, že nejvíce publikací s informací týkající se sladké povrchové vody pochází z evropského kontinentu, a to je 38 % všech zaznamenaných publikací. Severoamerický kontinent následuje s 31 % studií. Nejnižší podíl zdrojů pochází z Jižní Ameriky a Austrálie, které představují pouze 4 % celkového počtu publikací. Pro tuto práci byl vybrán evropský kontinent z důvodu největšího množství dostupných informací a zjednodušení mezidruhového srovnání.

V závěrečném kroku byla provedena analýza evropských zdrojů s ohledem na salinitu, aby bylo možné určit, kolik článků jsou přímo spojených s tématem zkoumání. Výsledek ukázal, že 53 procent zdrojů, tedy 25 publikací, se týkalo sladké povrchové vody. Ostatní zdroje se rozdělily takto: 28 % studií (13 publikací) se týkalo mořské vody a 19 % (9 článků), zkoumalo oba typy vody.

4.2.2.5.2 Úrovně PFAS ve sladkovodních rybách Evropy

Dle provedené analýzy, ve sladkovodních ekosystémech byly doposud PFAS měřené u 32 druhů ryb koncentrace detekovaných zastupců PFAS v jednotlivých druzích, analyzované tkáně a země původu ryby jsou uvedené v přehledné tabulce 1. Největší naměřené hodnoty byly nalezeny ve studiích Hloušková et al., 2013 a dosahovaly 877 ng/g. Nejvíce studovaným druhem ryb byl Okoun říční (*Perca fluviatilis*). Tento druh je považován za dobrý modelový organismus pro výzkum, protože se vyskytuje v různých geografických lokalitách a pomocí analýzy jeho tkání lze získat cenné údaje o rozsahu znečištění v různých vodních útvarech. Okoun říční byl uveden ve 12 publikacích, což představuje zhruba 50 % všech publikovaných studií. Tento druh byl studován v různých zemích, včetně Švýcarska (Jaus et al., 2023), Německa (Rüdel et al., 2022), České republiky (Hloušková et al., 2013), Itálie (Mazzoni et al., 2020; Squadrone et al., 2014, 2015; Valsecchi et al., 2021), Švédska (Ahrens & Bundschuh, 2014; Åkerblom et al., 2017), Norska (Langberg et al., 2022) a Belgie (Teunen et al., 2021). Nejnižší hodnota PFAS ve svalovině byla nalezena v Itálii (Mazzoni et al., 2020), konkrétně <LOD (ng/g ww; wet weight), zatímco nejvyšší hodnota byla zaznamenána ve Švédsku (Ahrens & Bundschuh, 2014) a dosahovala 330 ng/g. V játrech se pohybovala od <0.1 do 3900 ng/g (Ahrens & Bundschuh, 2014). Tyto údaje poukazují na velké rozdíly v úrovních kontaminace PFAS mezi různými geografickými oblastmi. Koncentrace PFAS v játrech a svalech ryb odebraných na různých typech zdroj ve studii Langberg et al., 2022 ukazují, že bodové zdroje (papírové výrobky, hasící pěny a dálkový atmosférický transport) mají významný vliv na koncentrace PFAS v obou tkáních. Součet koncentrací 17 PFAS v játrech byl vyšší u ryb (všech druhů) z lokalit ovlivněných bodovými zdroji (letiště Rygge (299 ng/g) a jezero Tyrifjorden (90,5–288 ng/g)) ve srovnání s lokalitami ovlivněnými pouze dálkovým atmosférickým transportem (9,7–71,4 ng/g). Mnoho celkových koncentrací PFAS v rybách z lokalit ovlivněných bodovými zdroji bylo významně vyšší ve srovnání s koncentracemi v rybách z lokalit ovlivněných pouze dálkovým atmosférickým transportem (Langberg et al., 2022).

Plotice obecná (*Rutilus rutilus*) byla také předmětem výzkumu v řadě publikací. V České republice (Hloušková et al., 2013; Semerád et al., 2022; Svihlikova et al., 2015), Švýcarsku (Jaus et al., 2023), Itálii (Mazzoni et al., 2020; Valsecchi et al., 2021), Francii (Babut et al., 2017), Polsku (Surma et al., 2021), Norsku (Langberg et al., 2022) a Německu (Rüdel et al., 2022). Nejvyšší koncentrace byly nalezeny v játrech (Babut et al., 2017) a dosahovaly 2300 ng/g, ve svalovině výsledky se pohybovaly mezi 0,15 a 720 ng/g, kdy nejvyšší koncentrace

byly nalezeny ve studii Babut et al., 2017 ve Francie. Koncentrace PFOS se pohybovaly od 0,2 ng/g v Itálii až po 61,3 ng/g v České republice. Rozptyl detekovaných koncentrací potvrzuje vysokou variabilitu kontaminace různých regionů a ukazuje význam plotice obecné jako dalšího potenciálního indikátoru znečištění vodních ekosystémů.

Studie o pstruhu obecném (*Salmo trutta*), který je vysoce citlivý na znečištěné vody, byly doposud prováděny ve Švýcarsku (Jaus et al., 2023), Itálii (Valsecchi et al., 2021), České republice (Cervený et al., 2018) a Norsku (Langberg et al., 2022). Detekované koncentrace PFAS v svalovině analyzovaných jedinců se pohybovaly od <0,1 ng/g do 22,6 ng/g v Norsku (Langberg et al., 2022). V játrech maximální hodnoty se pohybovaly od <0,1 ng/g do 239,1 ng/g (Langberg et al., 2022). Pstruh duhový (*Oncorhynchus mykiss*) byl analyzován v Itálii (Galocchio et al., 2022; Valsecchi et al., 2021), Francii (Ábalos et al., 2019) a České republice (Hloušková et al., 2013). Nejvyšší koncentrace PFAS byly nalezeny v Itálii (Galocchio et al., 2022), kde dosáhly 122,76 ng/g, což může naznačovat vyšší úroveň kontaminace PFAS v českých vodách. Tento výrazný rozdíl v koncentracích může být důsledkem různých faktorů, jako jsou odlišné průmyslové aktivity, použití a regulace PFAS v jednotlivých zemích, nebo specifické environmentální a hydrologické podmínky.

Ve studii Jaus et al., 2023 byla analyzována další ryba z čeledi lososovitých, a to siven evropský (*Salvelinus umbla*). Detekované koncentrace PFAS se pohybovaly v rozmezí od 0,19 ng/g do 24,0 ng/g. Obdobné výsledky byly pozorované i u dalšího druhu sivena severní (*Salvelinus alpinus*), byla studována v Itálii (Mazzoni et al., 2020; Valsecchi et al., 2021) a Norsku (Langberg et al., 2022). Největší koncentrace dosahovaly 60,2 ng/g ve svalovině (Valsecchi et al., 2021) a 235 ng/g v játrech (Langberg et al., 2022).

Lipán podhorní (*Thymallus thymallus*) je sladkovodní ryba z čeledi lososovitých, rovněž citlivá na znečištění vodního prostředí. Studie zahrnující tuto rybu proběhly ve Švýcarsku (Jaus et al., 2023) a České republice (Hloušková et al., 2013). Ve Švýcarsku byly koncentrace PFAS v Lipanu podhorním nízké, s celkovými hodnotami kolem 0,66 ng/g (rozmezí 0,24–1,95 ng/g). Koncentrace PFOS byla ještě nižší, s mediánem 0,10 ng/g a rozmezím pod limit kvantifikace (LOQ) až 0,26 ng/g.

Poslední zástupce lososovitých ryb, ve kterém byli zástupci PFAS sledované je Síh severní (*Coregonus lavaretus*). Tento druh byl analyzovat v Norsku (Langberg et al., 2022), Švýcarsku (Jaus et al., 2023), Německu (Rüdel et al., 2022) a Itálii (Mazzoni et al., 2020; Squadrone et al., 2014; Valsecchi et al., 2021). Nejmenší koncentrace PFAS ve svalovině byla

zaznamenána v Norsku (Langberg et al., 2022), konkrétně <0,1 ng/g, zatímco nejvyšší koncentrace byly naměřeny v Itálii (Valsecchi et al., 2021), kde dosahovaly hodnot až 60,2 ng/g. Některé Itálské studie se soustředily především na analýzu PFOA a PFOS (Squadrone et al., 2014). Koncentrace PFOS se na těchto lokalitách pohybovaly v rozmezí od 0,2 do 50,5 ng/g, zatímco koncentrace PFOA byly nižší – pohybovaly se pod hranicí detekce až do 1,19 ng/g.

Další často analyzovanou rybou byl Jelec tloušť (*Squalius cephalus*). Tato benthopelagická ryba často využívá v biomonitorovacích studiích, díky svému hojnému výskytu v evropských řekách. Tato ryba je dlouhověká a všežravá, přičemž její strava vykazuje výrazné variace mezi jednotlivými jedinci. Tento druh ryby byl studován v několika evropských zemích, včetně České republiky (Hloušková et al., 2013; Semerád et al., 2022; Svihlikova et al., 2015), Švýcarska (Jaus et al., 2023), Itálie (Gallocchio et al., 2022; Mazzoni et al., 2020), Francie (Ábalos et al., 2019; Macorps et al., 2022), Norska (Langberg et al., 2022) a Německa (Rüdel et al., 2022). V těchto studiích byly zaznamenány koncentrace PFAS dosahující až 72,2 ng/g ve svalovině (Semerád et al., 2022) a 140 ng/g v játrech (Macorps et al., 2022).

U kapra obecného (*Cyprinus carpio*) se hodnoty součtu PFAS pohybovaly v rozmezí od 2,36 do 53,1 ng/g ve svalovině (Svihlikova et al., 2015). Tato data pocházejí z Itálie (Gallocchio et al., 2022), České republiky (Hloušková et al., 2013; Svihlikova et al., 2015) a Francie (Campo et al., 2015). Campo et al., 2015b analyzovaly vzorky nejen bioty, ale i vody a sedimentu. Výsledky ukázaly, že průměrné koncentrace PFAS v biotě byly mnohem vyšší než v ostatních analyzovaných maticích, což naznačuje možnou bioakumulaci.

U úhoře říční (*Anguilla anguilla*) hodnoty koncentrací PFAS ve svalovině se pohybovaly od 5,73 ng/g v Belgii (Teunen et al., 2021) až po 123,67 ng/g suché hmotnosti ve Francii (Couderc et al., 2015). Studie, které tyto hodnoty zaznamenaly, pocházejí z Belgie (Teunen et al., 2021), Francie (Couderc et al., 2015), Španělska (Campo et al., 2016) a Itálie (Giari et al., 2015). Tyto výsledky naznačují výrazné geografické rozdíly v kontaminaci sítí PFAS látkami, což může být důsledkem různých průmyslových a environmentálních vlivů v jednotlivých regionech.

Štika obecná (*Esox lucius*) je jedním z nejznámějších sladkovodních dravců v Evropě. Byla studována v několika zemích, včetně Švýcarska (Jaus et al., 2023), Polska (Surma et al., 2021), Norska (Langberg et al., 2022) a Itálie (Mazzoni et al., 2020). Koncentrace PFAS v jejím svalách se pohybovaly v rozmezí od <0,1 do 60 ng/g. Bylo zaznamenáno, že koncentrace PFAS

v tkáních klesají v následujícím pořadí: ledviny > pohlavní žlázy \approx mozek > játra > svaly Surma et al., 2021. Koncentrace PFAS ve svalovině Candáta obecného (*Sander lucioperca*) se v různých evropských zemích pohybují v rozmezí <0,1 až 60 ng/g (Mazzoni et al., 2019).

Slunečnice pestrá (*Lepomis gibbosus*), sladkovodní ryba z čeledi okounkovitých (*Centrarchidae*), byla studována ve Španělsku (Campo et al., 2016) a Itálii (Mazzoni et al., 2020). Koncentrace PFAS v těchto studiích se pohybovaly v rozmezí od 83,7 do 1 140 ng/g v celé rybě a <0,1 do 60 ng/g ve svalých. Okounek pstruhový (*Micropterus salmoides*) byl analyzován ve Francii (Campo et al., 2015), Španělsku (Campo et al., 2016) a Itálii (Mazzoni et al., 2020). Koncentrace PFAS v celé rybě se pohybovaly v rozmezí od 83,7 do 2 520 ng/g.

Parma obecná (*Barbus barbus*) byla zkoumána ve Francie (Ábalos et al., 2019; Babut et al., 2017) a Itálie (Giari et al., 2023). Ve svalovině koncentrace byla 215 až 720 ng/g. Ve studii Babut et al., 2017, taky byla analyzována závislost mezi koncentrací chemikálií a věkem ryb. Mladí jedinci parmy obecné (*Barbus barbus*) měly výrazně vyšší koncentrace PFOS, PFNA a PFDA ve filetáčnež starší ryby. Naopak koncentrace PFUnDA, PFDoDA, PFTrDA a celkové množství PFAS se mezi mladými a staršími jedinci nelišily. Pouze PFTeDA bylo ve výrazně vyšších množstvích u starších ryb ve srovnání s mladšími. PFDS byl pod limitem detekce u deseti z jedenácti mladých ryb a u dvou z devíti starších ryb; tam, kde byl detekován, byly koncentrace nízké, v rozmezí od 0,045 do 0,073 ng/g čerstvé hmotnosti. Jiný druh parmy *Barbus graellsii* byl analyzován ve Francii (Campo et al., 2015), kde koncentrace PFAS dosahovaly rozmezí 225 až 2 520 ng/g v celé rybě.

Placka luganská (*Alosa agone*) byla zkoumána pouze ve dvou italských studiích (Mazzoni et al., 2019, 2020). Koncentrace PFAS se pohybovaly v rozmezí od <0,1 do 60,4 ng/g ve svalovině. Podobně jako placka luganská (*Alosa agone*), byl také sumeček tečkovaný (*Ictalurus punctatus*) studován pouze na italských lokalitách (Gallocchio et al., 2022; Giari et al., 2023). U této ryby byly naměřeny koncentrace v rozmezí od <0,1 ng/g do 122,76 ng/g ve sválech.

Cejn velký (*Abramis brama*) byl studován v České republice (Hloušková et al., 2013; Svihlikova et al., 2015), Norsku (Langberg et al., 2022) a Německu (Rüdel et al., 2022). Koncentrace ve svalovině byly 0,15-49,0 ng/g, v játrech se pohybovaly od <0,1 do 174,8 ng/g (Langberg et al., 2022).

Hrouzek obecný (*Gobio gobio*) byl studován ve Francii (Babut et al., 2017), Španělsku (Campo et al., 2016) a České republice (Hloušková et al., 2013), přičemž hodnoty koncentrace PFAS se pohybovaly od 0,15 ng/g do 720 ng/g ve svalovině a 1100-2300 ng/g v játrech. . Ostroretka stěhovavá (*Chondrostoma nasus*), zkoumaná v České republice, měla koncentrace PFAS ve svalech rozmezí 1,0 až 53,1 ng/g (Semerád et al., 2022; Svihlikova et al., 2015).

Většina ryb byla zkoumána v několika studiích, avšak existují i druhy, které byly zmíněny pouze v jednom zdroji. Lín obecný (*Tinca tinca*) byl studován ve Švýcarsku, kde byla koncentrace PFAS nalezena na úrovni 8,37 ng/g ve svalech (Jaus et al., 2023). Ouklej obecná (*Alburnus alburnus*) vykazovala v Itálii průměrnou koncentraci PFAS 107,5 ng/g v játrech (Giari et al., 2023). Koruška evropská (*Osmerus eperlanus*), studovaná v Norsku, měla koncentrace PFAS v rozmezí <0,1 až 6,5 ng/g ve svalech (Langberg et al., 2022). Ježdík obecný (*Gymnocephalus cernuus*), zkoumaný v Itálii, měl koncentraci ve svalech <0,1 až 60 ng/g (Mazzoni et al., 2020). Sumec velký (*Silurus glanis*) byl analyzován v Itálii a vykazoval koncentrace PFOS v rozmezí 0,10 až 122,76 ng/g a PFOA v rozmezí 0,10 až 8,64 ng/g (Gallocchio et al., 2022). Bolen dravý (*Leuciscus aspius*), analyzovaný v České republice, měl koncentrace PFAS v rozmezí 2.36 až 53.1 ng/g (Svihlikova et al., 2015). Karas obecný (*Carassius carassius*) byl studován ve dvou studiích v České republice (Hloušková et al., 2013; Svihlikova et al., 2015). Koncentrace PFAS se v těchto studiích pohybovaly v rozmezí 0,15–53,1 ng/g. Mník jednovousý (*Lota lota*) byl analyzován v Itálii, kde koncentrace PFAS dosahovaly hodnot 60 ng/g ve svalovině (Valsecchi et al., 2021).

Tab 1. Koncentrace PFAS v jednotlivých druzích ryb, analyzované tkáně a země původu

Druh ryb	Analyzovaná tkáň	Koncentrace PFAS [ng/g ww]	Země	Zdroj
Pstruh obecný (<i>Salmo trutta</i>)	Svalovina	<LOD-18.9	Švýcarsko	Jaus et al., 2023
	Játra	1.3–21	Česká republika	Cervený et al., 2018
	Svalovina	0.73-3.5	Itálie	Valsecchi et al., 2021
	Játra	12.1–25.3	Itálie	Valsecchi et al., 2021
	Celé tělo	3.8–11.3	Itálie	Valsecchi et al., 2021
	Svalovina	<0.1-22.6	Norsko	Langberg et al., 2022
	Játra	<0.1-239,1	Norsko	Langberg et al., 2022
Siven (<i>Salvelinus umbla</i>)	Svalovina	0.19-24.0	Švýcarsko	Jaus et al., 2023
Siven severní (<i>Salvelinus alpinus</i>)	Svalovina	0.35–60.2	Itálie	Valsecchi et al., 2021
	Svalovina	<0.1-20.2	Norsko	Langberg et al., 2022
	Játra	<0.1-235	Norsko	Langberg et al., 2022
	Svalovina	<LOD to 60	Itálie	Mazzoni et al., 2020
Lipan podhorní (<i>Thymallus thymallus</i>)	Svalovina	0,24-1,95	Švýcarsko	Jaus et al., 2023
	Svalovina	0.15 - 877	Česká republika	Hloušková et al., 2013
Sih severní (<i>Coregonus lavaretus</i>)	Svalovina	0.3-28.2	Švýcarsko	Jaus et al., 2023
	Svalovina	PFOS- 5.0-42,3. PFOA 0.5	Itálie	Squadrone et al., 2014
	Svalovina	0.36–60.2	Itálie	Valsecchi et al., 2021
	Svalovina	<0.1-15.1	Norsko	Langberg et al., 2022
	Játra	<0.1–190	Norsko	Langberg et al., 2022
	Filet	0.45–11.4	Německo	Rüdel et al., 2022
	Celá ryba	1.00–33.4	Německo	Rüdel et al., 2022
	Svalovina	<LOD to 60	Itálie	Mazzoni et al., 2020

Druh ryb	Analyzovaná tkáň	Koncentrace PFAS [ng/g ww]	Země	Zdroj
Okoun říční (<i>Perca fluviatilis</i>)	Svalovina	4.65–40.7	Švýcarsko	Jaus et al., 2023
	Svalovina	0.45–11.4	Německo	Rüdel et al., 2022
	Celá ryba	1.00–33.4	Německo	Rüdel et al., 2022
	Svalovina	PFOS-5.4-17.2 PFOA- 0,5	Itálie	Squadrone et al., 2015
	Svalovina	PFOS- 11.0-45.8. PFOA-0.5	Itálie	Squadrone et al., 2014
	Svalovina	2.9–19.6	Itálie	Valsecchi et al., 2021
	Svalovina	330 ± 190	Švédsko	Ahrens & Bundschuh, 2014
	Krev	5900 ± 900	Švédsko	Ahrens & Bundschuh, 2014
	Játra	3900 ± 500	Švédsko	Ahrens & Bundschuh, 2014
	Žábry	2100 ± 700	Švédsko	Ahrens & Bundschuh, 2014
Gonády	1600 ± 800	Švédsko	Ahrens & Bundschuh, 2014	
Svalovina	0.15 - 877	Česká republika	Hloušková et al., 2013	
Svalovina	5.22–67.8	Belgie	Teunen et al., 2021	
Svalovina	0.18 a 3.4	Švédsko	Åkerblom et al., 2017	
Svalovina	20-67,2	Norsko	Langberg et al., 2022	
Játra	<0.1- 288	Norsko	Langberg et al., 2022	
Svalovina	<LOD to 60	Itálie	Mazzoni et al., 2020	
Plotice obecná (<i>Rutilus rutilus</i>)	Svalovina	1.96-14.6	Švýcarsko	Jaus et al., 2023
	Svalovina	2.9–21.8	Itálie	Valsecchi et al., 2021
	Játra	13.5–67.	Itálie	Valsecchi et al., 2021
	Celé tělo	9.1–64.5	Itálie	Valsecchi et al., 2021
	Svalovina	215-720	Francie	Babut et al., 2017
	Játra	1100- 2300	Francie	Babut et al., 2017

Druh ryb	Analyzovaná tkáň	Koncentrace PFAS [ng/g ww]	Země	Zdroj
	Svalovina	0.15 - 877	Česká republika	Hloušková et al., 2013
	Svalovina	2.36- 53.1	Česká republika	Svihlikova et al., 2015
	Svalovina	2.2–32.0	Česká republika	Semerád et al., 2022
	Svalovina	4.2-3.2	Polsko	Surma et al., 2021
		PFOA (<0.021–0.88)		
		PFOS (0.15–0.68)		
	Játra	90.5	Norsko	Langberg et al., 2022
	Svalovina	0.45–11.4	Německo	Rüdel et al., 2022
	Celá ryba	1.00–33.4	Německo	Rüdel et al., 2022
	Svalovina	<LOD to 60	Itálie	Mazzoni et al., 2020
Jelec tloušť (<i>Squalius cephalus</i>)	Svalovina	3,01	Švýcarsko	Jaus et al., 2023
	Svalovina	PFOS: 3-67.78	Itálie	Gallocchio et al., 2022
		PFOA: 0.10-8.64		
	Svalovina	0.15 - 877	Česká republika	Hloušková et al., 2013
	Svalovina	11.4–40.4	Česká republika	Svihlikova et al., 2015
	Svalovina	1.4–72.2	Česká republika	Semerád et al., 2022
	Svalovina	0.22–3.8	Francie	Macorps et al., 2022
	Játra	11–140	Francie	Macorps et al., 2022
	Celá ryba	0.5-17.0	Francie	Ábalos et al., 2019
	Svalovina	<0.1-9,9	Norsko	Langberg et al., 2022
	Svalovina	0.45–11.4	Německo	Rüdel et al., 2022
	Celá ryba	1.00–33.4	Německo	Rüdel et al., 2022
	Svalovina	<LOD to 60	Itálie	Mazzoni et al., 2020
Štika obecná (<i>Esox lucius</i>)	Svalovina	7,61-24,6	Švýcarsko	Jaus et al., 2023
	Svalovina	14-27	Polsko	Surma et al., 2021

Druh ryb	Analyzovaná tkáň	Koncentrace PFAS [ng/g ww]	Země	Zdroj
	Svalovina	<0.1-24,8	Norsko	Langberg et al., 2022
	Játra	<0.1-120	Norsko	Langberg et al., 2022
	Svalovina	<LOD to 60	Itálie	Mazzoni et al., 2020
Candát obecný (<i>Sander lucioperca</i>)	Svalovina	1,15	Švýcarsko	Jaus et al., 2023
	Svalovina	<0.1-12.5	Norsko	Langberg et al., 2022
	Svalovina	<LOD to 60	Itálie	Mazzoni et al., 2020
Lín obecný (<i>Tinca tinca</i>)	Svalovina	8,37	Švýcarsko	Jaus et al., 2023
Kapr obecný (<i>Cyprinus carpio</i>)	Celá ryba	225-2520	Francie	Campo et al., 2015
	Svalovina	PFOS- <0,1-40.02	Itálie	Gallocchio et al., 2022
	Svalovina	0.15 - 877	Česká republika	Hloušková et al., 2013
	Svalovina	2.36- 53.1	Česká republika	Svihlikova et al., 2015
Oukleř obecná (<i>Alburnus alburnus</i>)	Játra	medián 107.5	Itálie	Giari et al., 2023
Ostroretka stěhovavá (<i>Chondrostoma nasus</i>)	Svalovina	2.36- 53.1	Česká republika	Svihlikova et al., 2015
	Svalovina	1.0–38.1	Česká republika	Semerád et al., 2022
Okounek pstruhový (<i>Micropterus salmoides</i>)	Celá ryba	225–2520	Francie	Campo et al., 2015
	Celá ryba	83.7–1140	Španělsko	Campo et al., 2016
	Svalovina	<LOD to 60	Itálie	Mazzoni et al., 2020
<i>Barbus graellsii</i>	Celá ryba	225–2520	Francie	Campo et al., 2015
Parma obecná (<i>Barbus barbus</i>)	Svalovina	215-720	Francie	Babut et al., 2017
	Játra	1100- 2300	Francie	Babut et al., 2017
	Celá ryba	0.5-17.0	Francie	Ábalos et al., 2019
	Střeva	medián 43.7	Itálie	Giari et al., 2023
Italian barbel (<i>Barbus plebejus</i>)	Svalovina	<0.1–122.76	Itálie	Gallocchio et al., 2022
		PFOS 16.90–122.76		
Sumec velký (<i>Silurus glanis</i>)	Svalovina	<0.1–122.76	Itálie	Gallocchio et al., 2022

Druh ryb	Analyzovaná tkáň	Koncentrace PFAS [ng/g ww]	Země	Zdroj
Sumeček tečkovaný (<i>Ictalurus punctatus</i>)	Svalovina	<0.1–122.76 PFOS:0.10-122.76.	Itálie	Gallocchio et al., 2022
	Játra	medián 35.8, mean 55.1	Itálie	Giari et al., 2023
Pstruh duhový (<i>Oncorhynchus mykiss</i>)	Svalovina	<0.1–122.76 PFOS:0.10-122.76.	Itálie	Gallocchio et al., 2022
	Svalovina	0.35–6.0	Itálie	Valsecchi et al., 2021
	Svalovina	0.15 - 877	Česká republika	Hloušková et al., 2013
	Celá ryba	0.5-17.0	Francie	Ábalos et al., 2019
Placka luganská (<i>Alosa agone</i>)	Svalovina	4.5–60.4	Itálie	Valsecchi et al., 2021
	Játra	11.5–88.6	Itálie	Valsecchi et al., 2021
	Celé tělo	3.8–36.1	Itálie	Valsecchi et al., 2021
	Svalovina	<LOD- 16.6	Itálie	(Mazzoni et al., 2019)
Mník jednovousý (<i>Lota lota</i>)	Svalovina	2.7–22.6	Itálie	Valsecchi et al., 2021
	Játra	12.8–67.8	Itálie	Valsecchi et al., 2021
	Celé tělo	9.1–64.5	Itálie	Valsecchi et al., 2021
	Svalovina	<LOD to 60	Itálie	Mazzoni et al., 2020
Hrouzek obecný (<i>Gobio gobio</i>)	Svalovina	215-720	Francie	Babut et al., 2017
	Játra	1100- 2300	Francie	Babut et al., 2017
	Svalovina	0.15 - 877	Česká republika	Hloušková et al., 2013
	Celá ryba	83.7–1140	Španělsko	Campo et al., 2016
Cejn velký (<i>Abramis brama</i>)	Svalovina	0.15 - 877	Česká republika	Hloušková et al., 2013
	Svalovina	11.9–49.0	Česká republika	Svihlikova et al., 2015
	Játra	<0.1-174.8	Norsko	Langberg et al., 2022
	Svalovina	0.45–11.4	Německo	Rüdel et al., 2022
	Celá ryba	1.00–33.4	Německo	Rüdel et al., 2022

Druh ryb	Analyzovaná tkáň	Koncentrace PFAS [ng/g ww]	Země	Zdroj
Bolen dravý (<i>Leuciscus aspius</i>)	Svalovina	2.36- 53.1	Česká republika	Svihlikova et al., 2015
Karas obecný (<i>Carassius carassius</i>)	Svalovina	0.15 - 877	Česká republika	Hloušková et al., 2013
	Svalovina	2.36- 53.1	Česká republika	Svihlikova et al., 2015
Perlín ostrobřichý (<i>Scardinius erythrophthalmus</i>)	Svalovina	0.15 and 877	Česká republika	Hloušková et al., 2013
	Svalovina	<LOD to 60	Itálie	Mazzoni et al., 2020
Úhoř říční (<i>Anguilla anguilla</i>)	Svalovina	5.73–68.8	Belgie	Teunen et al., 2021
	Svalovina	75.25–123.67 suché hmoty	Francie	Couderc et al., 2015
	Celá ryba	87	Španělsko	Campo et al., 2016
	Svalovina	PFOS <0.4–24.71 PFOA <0.4–24.71	Itálie	Giari et al., 2015
	Játra	<0.4–84.63	Itálie	Giari et al., 2015
	Gonády	<0.4–92.77	Itálie	Giari et al., 2015
	Krev	<0.4–89.19	Itálie	Giari et al., 2015
Ledviny	<0.4–69.33	Itálie	Giari et al., 2015	
Koruška evropská (<i>Osmerus eperlanus</i>)	Svalovina	<0.1–6.5	Norsko	Langberg et al., 2022
	Játra	<0.1–40	Norsko	Langberg et al., 2022
Slunečnice pestrá (<i>Lepomis gibbosus</i>)	Celá ryba	83.7 - 1.14. 10 ³	Španělsko	Campo et al., 2016
	Svalovina	<LOD to 60	Itálie	Mazzoni et al., 2020
Ježdík obecný (<i>Gymnocephalus cernuus</i>)	Svalovina	<LOD to 60	Itálie	Mazzoni et al., 2020

5. Legislativní limity PFAS ve vodní biotě

5.1. Legislativní limity

S narůstajícími informacemi o přítomnosti PFAS a jejich nežádoucích účinků, dochází k postupnému zpřísnování a zavádění nových limitů. Následující kapitola shrnuje vývoj legislativních opatření zahrnující PFAS na území Evropské unie.

5.1.1. Regulace v EU

Od roku 2009 jsou perfluorooktansulfonová kyselina a její deriváty (PFOS) součástí mezinárodní Stockholmské úmluvy, která má za cíl omezit jejich používání. PFOS je v rámci nařízení Evropské unie o perzistentních organických polutantech (POP) omezena již více než 10 let. Stockholmská úmluva také upravuje celosvětovou eliminaci kyseliny perfluorooktanoové (PFOA), jejích solí a souvisejících sloučenin. PFOA byla zakázána podle nařízení o POPs od 4. července 2020. V červnu 2022 se smluvní strany Stockholmské úmluvy rozhodly začlenit do této úmluvy PFHxS, její soli a příbuzné sloučeniny. Komise přidala tuto skupinu látek do nařízení EU o POPs v květnu 2023, a toto nařízení vstoupilo v platnost 28. srpna 2023. Dlouhé perfluorované karboxylové kyseliny (C9-21 PFCA) jsou v procesu hodnocení pro začlenění do Stockholmské úmluvy a následnou celosvětovou eliminaci (Stockholm Convention, n.d.).

5.1.2. Omezení podle nařízení REACH

Perfluorované karboxylové kyseliny (C9-14 PFCA), jejích solí a prekurzory jsou v EU/EHP (Evropský hospodářský prostor) omezeny od února 2023 dle rozhodnutí Evropské komise na návrh německých a švédských orgánů. Národní orgány Německa, Dánska, Nizozemí, Norska a Švédska navrhuji omezení pokrývající širokou škálu použití PFAS – v souladu s prohlášeními Environmentální rady v prosinci 2019. Svůj návrh předložily ECHA v lednu 2023 a 7. února 2023 zveřejnila ECHA návrh na zákaz výroby, používání a uvádění na

trh (včetně dovozu) celé skupiny per – a polyfluoroalkylových látek (PFAS). Omezení by mělo zahrnovat látky obsahující alespoň jeden plně fluorovaný methyl (CF_3) nebo methylen (CF_2). Kromě všech sloučenin z kategorií PFSA a PFCA by na seznamu zakázaných látek mohly být také například PFA, SFA nebo běžně používaný PTFE.

5.1.3. Limity pro vodu a vodní biotu.

Evropská směrnice pro pitnou vodu (98/83/EC) stanovuje limity kvality pitné vody pro 20 PFAS na úroveň 0,1 $\mu\text{g/L}$. Novela této směrnice, která platí od 12. ledna 2021, zavedla limit 0,5 $\mu\text{g/L}$ pro součet všech PFAS. PFOS je považováno za prioritní látku podle evropské směrnice o standardech kvality životního prostředí ve vodním hospodářství (2008/105/EC), která stanovuje environmentální normy pro koncentrace PFOS ve vnitrozemských vodách, ostatních vodních tocích a v biotě, např. v rybech. Maximální povolená koncentrace PFOS ve vnitrozemských vodách je stanovena na 36 000 ng/L , s ročním průměrem 0,65 ng/L , a v biotě, například v rybách, je limit nastaven na 9,1 ng/g čerstvé váhy pro splnění environmentálního standardu. Z výše uvedené rešeršní části této práce je vidět, že většina analyzovaných ryb tento limit překračuje a v neojedinělých případech i více než desetinásobně.

5.2. Rizika pro člověka

V září 2020 Evropský úřad pro bezpečnost potravin (EFSA) zveřejnil nové hodnocení zdravotních rizik souvisejících s přítomností PFAS v potravinách. Jedná se o první stanovisko EFSA, ve kterém byly do hodnocení expozice a zdravotních rizik kromě PFOA a PFOS zahrnuty i další PFAS, konkrétně perfluorononanová kyselina a perfluorohexansulfonová kyselina. Dne 9. července 2020 byl tedy stanoven tolerovatelný týdenní příjem (TWI) v potravinách pro součet PFOS, PFOA, PFNA a PFHxS ve výši 4,4 ng/g tělesné hmotnosti týdně. Standarty a limity stanovené na Evropské úrovni určuje Nařízení Komise (ES) č. 2022/2388 ze 7. prosince 2022, které definuje maximálně přípustné koncentrace některých kontaminujících látek v potravinách. Nařízení se týká PFOS, PFOA, PFNA a PFHxS, které jsou součástí skupiny perfluoralkylovaných látek.

Tab. 2: Maximální úrovně PFOS, PFOA, PFNA a PFHxS v určitých potravinách. Upraveno dle EFSA 2022, ponechané pouze sladkovodní druhy ryb, u kterých je známa úroveň znečištění PFAS (EFSA, 2022).

Potraviny	Maximální urovně (ng na g mokré hmotnosti)				
	PFOS	PFOA	PFNA	PFHxS	Součet PFAS
Svalovina ryb kromě masa, uvedeného dole	2.0	0.20	0.50	0.20	2.0
Maso těchto ryb, pokud nejsou určeny pro výrobu potravin pro kojence a malé děti:	7.0	1.0	2.5	0.20	8.0
Mník jednovousý (<i>Lota lota</i>)					
Šprot obecný (<i>Sprattus sprattus</i>)					
Štika (<i>Esox spp.</i>)					
Sumec a pangas (<i>Silurus a Pangasius spp.</i>)					
Lín obecný (<i>Tinca tinca</i>)					
Síh (<i>Coregonus albula a Coregonus vandesius</i>)					
Volně žijící losos a volně žijící pstruh (<i>Salmo spp. a Oncorhynchus spp.</i>)					
Svaly těchto ryb, pokud nejsou určeny pro výrobu potravin pro kojence a malé děti:	35	8.0	8.0	1.5	45
Parma obecná (<i>Barbus barbus</i>)					
Siven (<i>Salvelinus spp.</i>)					
Úhoř (<i>Anguilla spp.</i>)					
Candát (<i>Sander spp.</i>)					
Okoun říční (<i>Perca fluviatilis</i>)					
Plotice obecná (<i>Rutilus rutilus</i>)					
Síh (<i>Coregonus spp.</i>)					

Podle dostupné literatury, sumarizované výše, můžeme porovnat limity stanovené pro některé druhy ryb s koncentracemi naměřenými v rybách z reálných lokalit. Například, štika (*Esox spp.*) má stanovený limit na úrovni 8,0 ng/g pro součet PFAS, avšak její koncentrace byly v rozmezí <0,1 až 60 ng/g ve svalovině. Síh (*Coregonus albula a Coregonus vandesius*) vykazoval koncentrace 2,1 ng/g a 60,2 ng/g. Síh překračuje limity ve většině zemí. Lín obecný (*Tinca tinca*) také překračuje doporučené limity s nalezenou koncentrací PFAS na úrovni 8,37 ng/g.

Siven evropský (*Salvelinus umbla*) s průměrnou koncentrací 11,49 ng/g a siven severní (*Salvelinus alpinus*) s 60,2 ng/g taky překračovaly limity. U okouna říčního (*Perca fluviatilis*)

se průměrná koncentrace všech PFAS pohybovala od 0,1 ng/g do 330 ng/g což znamená, že ve většině zemí nalezené hodnoty překračují stanovený limit (35 ng/g).

Tato data ukazují, že evropské vodní ekosystémy jsou zásadně kontaminované a koncentrace PFAS rybách často překračují stanovené limity pro bezpečné potraviny. Konzumace takto kontaminovaných potravin, není z hlediska aktuálních limitů bezpečná a může představovat riziko pro lidské zdraví. Lidé jsou vystaveni akumulaci PFAS prostřednictvím stravy, která je považována za hlavní cestu expozice PFAS (Domingo & Nadal, 2017); (Haukås et al., 2007). Některé studie skutečně ukázaly silnou vazbu mezi konzumací ryb a koncentracemi PFAS u lidí (Domingo & Nadal, 2017). Navzdory rostoucím důkazům ukazujícím pozitivní korelaci mezi konzumací ryb a koncentracemi PFAS u lidí (Falandysz et al., 2006; (Fair et al., 2019)), rozsah toho, do jaké míry konzumace ryb může představovat zdravotní riziko pro lidi, zůstává stále do značné míry neznámý. Tato zdravotní rizika zdůrazňují důležitost monitorování a regulace PFAS v životním prostředí a potravinovém řetězci, aby byla zajištěna ochrana veřejného zdraví.

Potenciál PFAS způsobovat široké spektrum negativních zdravotních dopadů závisí na různých faktorech, jako jsou podmínky expozice (dávka/koncentrace, doba expozice, cesta expozice atd.) a charakteristiky exponovaného původu (např. věk, pohlaví, etnický původ, zdravotní stav a genetická predispozice). Seznam biologických funkcí, které PFAS ovlivňují u žen a mužů, se rychle rozšiřuje s narůstajícím počtem toxikologických a epidemiologických studií. Výzkumy ukazují negativní dopady PFAS na zdraví a vývoj dětí. Děti jsou vystaveny perfluorovaným sloučeninám již před narozením, protože PFAS dokážou překonat placentární bariéru (Vested et al., 2013). Byly pozorovány účinky, jako jsou změny v chování nebo urychlený nástup puberty, ale také u novorozenců, například snížená porodní hmotnost. Dlouhodobá expozice PFAS v běžné populaci byla spojena se zvýšeným rizikem rakoviny ledvin, prostaty a varlat, spolu s poruchami metabolismu cholesterolu nebo sníženou účinností imunitního systému proti infekcím.

6. Závěr

PFAS jsou skupinou syntetických chemických látek, které jsou vyráběny a používány v různých průmyslových odvětvích po celém světě. V důsledku širokého využití v různých produktech jsou zástupci PFAS dnes již celosvětově detekovatelné ve vodě, sedimentu, vzduchu či v biotě včetně člověka. I přesto, že se současná legislativa přiklání k omezování jejich využití s předpokládaným úplným zákazem v budoucnu, tyto látky stále představují vysoké riziko pro životní prostředí, vodní ekosystémy i zdraví člověka.

Současná literatura poskytuje poměrně velké množství informací o kontaminaci bioty včetně vodních ekosystémů, avšak jednotlivé publikace poskytují v drtivé míře pouze lokální a neucelený pohled. V rámci této práce byla provedena literární rešerše dostupné literatury zabývající se kontaminací vodních ekosystémů zástupci PFAS s důrazem na sladkovodní ryby Evropských ekosystémů. Z dostupných zdrojů je patrné, že nižší akvatické organismy vykazují nižší koncentrace PFAS než vyšší organismy. Úrovně různých zástupců PFAS jsou ovlivněny nejen pozicí organismu v trofické pyramidě, ale pravděpodobně i v jejich samotné chemické struktuře. Například koncentrace PFAS s dlouhým řetězcem, naměřené u měkkýšů byli násobně nižší než u ryb. Naopak PFAS s krátkým řetězcem byli více zastoupené u filtrátorů. U makrofyt se předpokládá, že jsou PFAS s krátkým řetězcem přenášeny z kořenů do nadzemních částí rostliny, zatímco sloučeniny s dlouhým řetězcem jsou akumulovány kořenech. Nejčastěji detekovanými sloučeninami ve vodní biotě jsou PFOS, PFOA, PFNA, PFDA a PFHxA, přičemž PFOS v drtivé většině studií v nejvyšších koncentracích.

V rámci této práce byly sumarizované výsledky dostupných studií, které poskytují informace o úrovních vybraných zástupců PFAS v celkem 32 druzích sladkovodních ryb volně žijících v Evropských nádržích, jezerech a řekách. Nejvyšší koncentrace v rybách byly detekované v jižní a střední Evropě, kdy detekované úrovně PFAS ve svalovině dosahovaly až tisíců ng/g. Vyšší hodnoty byly detekované především ve vodních útvech poblíž velkých měst nebo průmyslových zón. Od roku 2023, je stanovený limit pro vybrané PFAS na 8.0 ng/g až 45 ng/g ve svalovině ryb určených ke konzumaci. Na základě literární rešerše provedené v této práci, většina ryb z akvatických ekosystémů na území Evropy vykazuje vyšší koncentrace PFAS, než jsou doporučené limity. Aktuální literatura shrnutá v rámci této práce popisuje závažnost kontaminace vodních ekosystémů a vyzdvihuje nutnost jejího řešení. Zároveň tato

práce poukazuje na potřebnost nových studií zabývajících se monitoringem PFAS ve vodní biotě a obecně osudem antropogenních kontaminantů.

7. Zdroje

- [3M] Company. 1999. Fluorochemical use, distribution and release overview. USEPAAdministrative Record AR226-0550. Available from: [www.regulations.gov/asdocument EPA-HQ-OPPT-2002-0051-0003](http://www.regulations.gov/asdocument/EPA-HQ-OPPT-2002-0051-0003).
- [3M] Company. 2000c. Re: Phase-Out Plan for POSF-based Products. USEPAAdministrative Record AR226-0600. Available from: [www.regulations.gov,as document EPA-HQ-OPPT-2002-0051-0006](http://www.regulations.gov/asdocument/EPA-HQ-OPPT-2002-0051-0006).
- Ábalos, M., Barceló, D., Parera, J., Farré, M. la, Llorca, M., Eljarrat, E., Giulivo, M., Capri, E., Paunović, M., Milačić, R., & Abad, E. (2019). Levels of regulated POPs in fish samples from the Sava River Basin. Comparison to legislated quality standard values. *Science of the Total Environment*, 647. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.07.371>
- Aggarwal, S., Stewart, P. S., & Hozalski, R. M. (2015). Biofilm Cohesive Strength as a Basis for Biofilm Recalcitrance: Are Bacterial Biofilms Overdesigned? *Microbiology Insights*, 8s2. <https://doi.org/10.4137/mbi.s31444>
- Ahrens, L., Norström, K., Viktor, T., Cousins, A. P., & Josefsson, S. (2015). Stockholm Arlanda Airport as a source of per- and polyfluoroalkyl substances to water, sediment and fish. *Chemosphere*, 129. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.03.136>
- Ahrens, L., Siebert, U., & Ebinghaus, R. (2009). Total body burden and tissue distribution of polyfluorinated compounds in harbor seals (*Phoca vitulina*) from the German Bight. *Marine Pollution Bulletin*, 58(4). <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2008.11.030>
- Åkerblom, S., Negm, N., Wu, P., Bishop, K., & Ahrens, L. (2017). Variation and accumulation patterns of poly- and perfluoroalkyl substances (PFAS) in European perch (*Perca fluviatilis*) across a gradient of pristine Swedish lakes. *Science of the Total Environment*, 599–600. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.05.032>
- Al Amin, M., Sobhani, Z., Liu, Y., Dharmaraja, R., Chadalavada, S., Naidu, R., Chalker, J. M., & Fang, C. (2020). Recent advances in the analysis of per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS)—A review. In *Environmental Technology and Innovation* (Vol. 19). <https://doi.org/10.1016/j.eti.2020.100879>

- Babut, M., Labadie, P., Simonnet-Laprade, C., Munoz, G., Roger, M. C., Ferrari, B. J. D., Budzinski, H., & Sivade, E. (2017). Per – and poly-fluoroalkyl compounds in freshwater fish from the Rhône River: Influence of fish size, diet, prey contamination and biotransformation. *Science of the Total Environment*, 605–606. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.06.111>
- Bao, Y., Huang, J., Cagnetta, G., & Yu, G. (2019). Removal of F–53B as PFOS alternative in chrome plating wastewater by UV/Sulfite reduction. *Water Research*, 163. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2019.114907>
- Birnbaum, L. S., & Staskal, D. F. (2004). Brominated flame retardants: Cause for concern? In *Environmental Health Perspectives* (Vol. 112, Issue 1). <https://doi.org/10.1289/ehp.6559>
- Bodin, J., Groeng, E. C., Andreassen, M., Dirven, H., & Nygaard, U. C. (2016). Exposure to perfluoroundecanoic acid (PFUnDA) accelerates insulinitis development in a mouse model of type 1 diabetes. *Toxicology Reports*, 3. <https://doi.org/10.1016/j.toxrep.2016.08.009>
- Buck, R. C., Franklin, J., Berger, U., Conder, J. M., Cousins, I. T., Voogt, P. De, Jensen, A. A., Kannan, K., Mabury, S. A., & van Leeuwen, S. P. J. (2011). Perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances in the environment: Terminology, classification, and origins. *Integrated Environmental Assessment and Management*, 7(4). <https://doi.org/10.1002/ieam.258>
- Butt, C. M., Berger, U., Bossi, R., & Tomy, G. T. (2010). Levels and trends of poly- and perfluorinated compounds in the arctic environment. In *Science of the Total Environment* (Vol. 408, Issue 15). <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2010.03.015>
- Campo, J., Lorenzo, M., Pérez, F., Picó, Y., Farré, M. la, & Barceló, D. (2016). Analysis of the presence of perfluoroalkyl substances in water, sediment and biota of the Jucar River (E Spain). Sources, partitioning and relationships with water physical characteristics. *Environmental Research*, 147. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2016.03.010>
- Campo, J., Pérez, F., Masiá, A., Picó, Y., Farré, M. la, & Barceló, D. (2015). Perfluoroalkyl substance contamination of the Llobregat River ecosystem (Mediterranean area, NE Spain). *Science of the Total Environment*, 503–504. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.05.094>

- Cervený, D., Grabic, R., Fedorova, G., Grabicova, K., Turek, J., Zlabek, V., & Randak, T. (2018). Fate of perfluoroalkyl substances within a small stream food web affected by sewage effluent. *Water Research*, 134. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.01.066>
- Chen, J., Tanguay, R. L., Tal, T. L., Gai, Z., Ma, X., Bai, C., Tilton, S. C., Jin, D., Yang, D., Huang, C., & Dong, Q. (2014). Early life perfluorooctanesulphonic acid (PFOS) exposure impairs zebrafish organogenesis. *Aquatic Toxicology*, 150. <https://doi.org/10.1016/j.aquatox.2014.03.005>
- Cheng, J., Lv, S., Nie, S., Liu, J., Tong, S., Kang, N., Xiao, Y., Dong, Q., Huang, C., & Yang, D. (2016). Chronic perfluorooctane sulfonate (PFOS) exposure induces hepatic steatosis in zebrafish. *Aquatic Toxicology*, 176. <https://doi.org/10.1016/j.aquatox.2016.04.013>
- Couderc, M., Poirier, L., Zalouk-Vergnoux, A., Kamari, A., Blanchet-Letrouvé, I., Marchand, P., Vénisseau, A., Veyrand, B., Mouneyrac, C., & Le Bizec, B. (2015). Occurrence of POPs and other persistent organic contaminants in the European eel (*Anguilla anguilla*) from the Loire estuary, France. *Science of the Total Environment*, 505. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.09.053>
- Cousins, I. T. (2013). Nordic research on per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs). In *Environmental Science and Pollution Research* (Vol. 20, Issue 11). <https://doi.org/10.1007/s11356-013-2000-7>
- Cui, Y., Lv, S., Liu, J., Nie, S., Chen, J., Dong, Q., Huang, C., & Yang, D. (2017). Chronic perfluorooctanesulfonic acid exposure disrupts lipid metabolism in zebrafish. *Human and Experimental Toxicology*, 36(3). <https://doi.org/10.1177/0960327116646615>
- Cui, Y., Bai, C., Xu, T., Wang, X., Chen, Y., and Jin, D. (2012). PFOA-induced developmental toxicity, behavior change and DNA damage in zebrafish embryos. *Asian J. Ecotoxicol.* 7, 241–250.
- Denly, E., & Morin, K. (2022). A review of draft Environmental Protection Agency Method 1633: A data user's perspective. In *Remediation* (Vol. 32, Issues 1–2). <https://doi.org/10.1002/rem.21713>
- Domingo, J. L., & Nadal, M. (2017). Per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs) in food and human dietary intake: A review of the recent scientific literature. In *Journal of Agricultural and Food Chemistry* (Vol. 65, Issue 3). <https://doi.org/10.1021/acs.jafc.6b04683>

- Du, Y., Shi, X., Liu, C., Yu, K., & Zhou, B. (2009). Chronic effects of water-borne PFOS exposure on growth, survival and hepatotoxicity in zebrafish: A partial life-cycle test. *Chemosphere*, 74(5). <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2008.09.075>
- EFSA pro kontaminující látky v potravinovém řetězci (CONTAM); Vědecké stanovisko k riziku pro lidské zdraví v souvislosti s přítomností perfluoralkylovaných látek v potravinách. *EFSA Journal* 2020; 18(9):6223, <https://efsa.onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.2903/j.efsa.2020,6223>
- Fair, P. A., Wolf, B., White, N. D., Arnott, S. A., Kannan, K., Karthikraj, R., & Vena, J. E. (2019). Perfluoroalkyl substances (PFASs) in edible fish species from Charleston Harbor and tributaries, South Carolina, United States: Exposure and risk assessment. *Environmental Research*, 171. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2019.01.021>
- Frederiksen, M., Edwards, M., Richardson, A. J., Halliday, N. C., & Wanless, S. (2006). From plankton to top predators: Bottom-up control of a marine food web across four trophic levels. *Journal of Animal Ecology*, 75(6). <https://doi.org/10.1111/j.1365-2656.2006.01148.x>
- Fujii, Y., Harada, K. H., Nakamura, T., Kato, Y., Ohta, C., Koga, N., Kimura, O., Endo, T., Koizumi, A., & Haraguchi, K. (2020). Perfluorinated carboxylic acids in edible clams: A possible exposure source of perfluorooctanoic acid for Japanese population. *Environmental Pollution*, 263. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.114369>
- Gallocchio, F., Mancin, M., Belluco, S., Moressa, A., Angeletti, R., Lorenzetto, M., Arcangeli, G., Ferrè, N., Ricci, A., & Russo, F. (2022). Investigation of levels of perfluoroalkyl substances in freshwater fishes collected in a contaminated area of Veneto Region, Italy. *Environmental Science and Pollution Research*, 29(14). <https://doi.org/10.1007/s11356-021-17236-5>
- Gerbersdorf, S. U., Cimatoribus, C., Class, H., Engesser, K. H., Helbich, S., Hollert, H., Lange, C., Kranert, M., Metzger, J., Nowak, W., Seiler, T. B., Steger, K., Steinmetz, H., & Wieprecht, S. (2015). Anthropogenic Trace Compounds (ATCs) in aquatic habitats - Research needs on sources, fate, detection and toxicity to ensure timely elimination strategies and risk management. In *Environment International* (Vol. 79). <https://doi.org/10.1016/j.envint.2015.03.011>

- Giari, L., Guerranti, C., Perra, G., Cincinelli, A., Gavioli, A., Lanzoni, M., & Castaldelli, G. (2023). PFAS levels in fish species in the Po River (Italy): New generation PFAS, fish ecological traits and parasitism in the foreground. *Science of the Total Environment*, 876. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.162828>
- Giari, L., Guerranti, C., Perra, G., Lanzoni, M., Fano, E. A., & Castaldelli, G. (2015). Occurrence of perfluorooctanesulfonate and perfluorooctanoic acid and histopathology in eels from north Italian waters. *Chemosphere*, 118(1). <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.06.066>
- Giesy, J. P., & Kannan, K. (2001). Global distribution of perfluorooctane sulfonate in wildlife. *Environmental Science and Technology*, 35(7). <https://doi.org/10.1021/es001834k>
- Giffard, N. G., Gitlin, S. A., Rardin, M., Petali, J. M., Chen, C. Y., & Romano, M. E. (2022). Occurrence and Risks of Per- and Polyfluoroalkyl Substances in Shellfish. In *Current Environmental Health Reports* (Vol. 9, Issue 4). <https://doi.org/10.1007/s40572-022-00379-z>
- Hamid, H., Li, L. Y., & Grace, J. R. (2018). Review of the fate and transformation of per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs) in landfills. In *Environmental Pollution* (Vol. 235). <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2017.12.030>
- Hansen, K. J., Clemen, L. A., Ellefson, M. E., & Johnson, H. O. (2001). Compound-specific, quantitative characterization of organic fluorochemicals in biological matrices. *Environmental Science and Technology*, 35(4). <https://doi.org/10.1021/es001489z>
- Haukås, M., Berger, U., Hop, H., Gulliksen, B., & Gabrielsen, G. W. (2007). Bioaccumulation of per- and polyfluorinated alkyl substances (PFAS) in selected species from the Barents Sea food web. *Environmental Pollution*, 148(1). <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2006.09.021>
- Hazelton, P. D., Cope, W. G., Pandolfo, T. J., Mosher, S., Strynar, M. J., Barnhart, M. C., & Bringolf, R. B. (2012). Partial life-cycle and acute toxicity of perfluoroalkyl acids to freshwater mussels. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 31(7). <https://doi.org/10.1002/etc.1866>

- Higgins, C. P., Field, J. A., Criddle, C. S., & Luthy, R. G. (2005). Quantitative determination of perfluorochemicals in sediments and domestic sludge. *Environmental Science and Technology*, 39(11). <https://doi.org/10.1021/es048245p>
- Hloušková, V., Lanková, D., Kalachová, K., Hrádková, P., Poustka, J., Hajšlová, J., & Pulkrabová, J. (2013). Occurrence of brominated flame retardants and perfluoroalkyl substances in fish from the Czech aquatic ecosystem. *Science of the Total Environment*, 461–462. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.04.081>
- Houde, M., Martin, J. W., Letcher, R. J., Solomon, K. R., & Muir, D. C. G. (2006). Biological monitoring of polyfluoroalkyl substances: A review. In *Environmental Science and Technology* (Vol. 40, Issue 11). <https://doi.org/10.1021/es052580b>
- Issa, S., Ciesielski, T. M., Mikkelsen, Ø., Einum, S., & Jaspers, V. L. B. (2020). Biofilms grown in aquatic microcosms affect mercury and selenium accumulation in *Daphnia*. *Ecotoxicology*, 29(4). <https://doi.org/10.1007/s10646-020-02194-4>
- Ivy, D. J., Rigby, M., Baasandorj, M., Burkholder, J. B., & Prinn, R. G. (2012). Global emission estimates and radiative impact of C₄F₁₀, C₅F₁₂, C₆F₁₄, C₇F₁₆ and C₈F₁₈. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 12(16). <https://doi.org/10.5194/acp-12-7635-2012>
- Jahnke, A., & Berger, U. (2009). Trace analysis of per- and polyfluorinated alkyl substances in various matrices-How do current methods perform? In *Journal of Chromatography A* (Vol. 1216, Issue 3). <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2008.08.098>
- Jandová V., Křivánková H., Hašková J., Hájková K., Kamberská Z., Ruprich J., Šrám R., 2006. Statistical environmental yearbook of the Czech Republic. MŽP ČR, Prague
- Jaus, A., Rhy, P., & Valentini, J. (2023). Trace Level Analysis of Per- and Polyfluorinated Substances in Fish from Various Regions in Switzerland. *Toxics*, 11(11). <https://doi.org/10.3390/toxics11110909>
- Kannan, K., Corsolini, S., Falandysz, J., Fillmann, G., Kumar, K. S., Loganathan, B. G., Mohd, M. A., Olivero, J., Van Wouwe, N., Yang, J. H., & Aldous, K. M. (2004).

- Perfluorooctanesulfonate and related fluorochemicals in human blood from several countries. *Environmental Science and Technology*, 38(17).
<https://doi.org/10.1021/es0493446>
- Kelly, S., 2016. TEFLON'S TOXIC LEGACY. *Earth Isl. J.* 30, 18–26.
- Key, B. D., Howell, R. D., & Criddle, C. S. (1997). Fluorinated organics in the biosphere. In *Environmental Science and Technology* (Vol. 31, Issue 9).
<https://doi.org/10.1021/es961007c>
- Khazaei, M., Guardian, M. G. E., Aga, D. S., & Ng, C. A. (2020). Impacts of Sex and Exposure Duration on Gene Expression in Zebrafish Following Perfluorooctane Sulfonate Exposure. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 39(2). <https://doi.org/10.1002/etc.4628>
- Kim, Y. R., White, N., Bräunig, J., Vijayasarathy, S., Mueller, J. F., Knox, C. L., Harden, F. A., Pacella, R., & Toms, L. M. L. (2020). Per- and poly-fluoroalkyl substances (PFASs) in follicular fluid from women experiencing infertility in Australia. *Environmental Research*, 190. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2020.109963>
- Klika, C. (2015). The implementation of the REACH authorisation procedure on chemical substances of concern: What kind of legitimacy? *Politics and Governance*, 3(1).
<https://doi.org/10.17645/pag.v3i1.85>
- Koban, L. A., King, T., Huff, T. B., Furst, K. E., Nelson, T. R., Pfluger, A. R., ... & Fowler, A. E. (2024). Passive biomonitoring for per-and polyfluoroalkyl substances using invasive clams, *C. fluminea*. *Journal of Hazardous Materials*, 472, 134463.
- Kuzniewski, S. (2022). EPA's detection methods, the drinking water treatability database, and innovative technologies for PFAS remediation. In *Remediation* (Vol. 32, Issue 4).
<https://doi.org/10.1002/rem.21730>
- Lam, N. H., Cho, C. R., Lee, J. S., Soh, H. Y., Lee, B. C., Lee, J. A., Tatarozako, N., Sasaki, K., Saito, N., Iwabuchi, K., Kannan, K., & Cho, H. S. (2014). Perfluorinated alkyl substances in water, sediment, plankton and fish from Korean rivers and lakes: A nationwide survey. *Science of the Total Environment*, 491–492.
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.01.045>

- Langberg, H. A., Hale, S. E., Breedveld, G. D., Jenssen, B. M., & Jartun, M. (2022). A review of PFAS fingerprints in fish from Norwegian freshwater bodies subject to different source inputs. In *Environmental Science: Processes and Impacts* (Vol. 24, Issue 2). <https://doi.org/10.1039/d1em00408e>
- Lee, M. S., Lee, J. H., An, Y. J., Park, C. H., Lee, S. H., Park, J. H., Lee, J. K., & Park, T. J. (2020). Development of water quality criteria for arsenic to protect aquatic life based on species sensitivity distribution. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 189. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2019.109933>
- Lewis, A. J., Yun, X., Spooner, D. E., Kurz, M. J., McKenzie, E. R., & Sales, C. M. (2022). Exposure pathways and bioaccumulation of per- and polyfluoroalkyl substances in freshwater aquatic ecosystems: Key considerations. In *Science of the Total Environment* (Vol. 822). <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.153561>
- Li, Y., Han, Z., Zheng, X., Ma, Z., Liu, H., Giesy, J. P., et al. (2015). Comparison of waterborne and in ovo nanoinjection exposures to assess effects of PFOS on zebrafish embryos. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 22, 2303–2310. doi:10.1007/s11356-014-3527-y
- Li, X., Yin Yeung, L. W., Xu, M., Taniyasu, S., Lam, P. K. S., Yamashita, N., & Dai, J. (2008). Perfluorooctane sulfonate (PFOS) and other fluorochemicals in fish blood collected near the outfall of wastewater treatment plant (WWTP) in Beijing. *Environmental Pollution*, 156(3). <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2008.03.008>
- Li, Z.F. Single PFOS and Combined Ecological Effects of BDE-47 Pollution on *Daphnia magna*. Master's Thesis, Neimenggu Agriculture University, Hohhot, China, 2013. [Google Scholar]
- Lindstrom, A. B., Strynar, M. J., & Libelo, E. L. (2011). Polyfluorinated compounds: Past, present, and future. *Environmental Science and Technology*, 45(19). <https://doi.org/10.1021/es2011622>
- Lundqvist, A., Bertilsson, S., & Goedkoop, W. (2012). Interactions with DOM and biofilms affect the fate and bioavailability of insecticides to invertebrate grazers. *Ecotoxicology*, 21, 2398-2408.

- Luebker, D. J., Hansen, K. J., Bass, N. M., Butenhoff, J. L., & Seacat, A. M. (2002). Interactions of fluorochemicals with rat liver fatty acid-binding protein. *Toxicology*, 176(3). [https://doi.org/10.1016/S0300-483X\(02\)00081-1](https://doi.org/10.1016/S0300-483X(02)00081-1)
- Ma, T., Wu, P., Wang, L., Li, Q., Li, X., & Luo, Y. (2023). Toxicity of per- and polyfluoroalkyl substances to aquatic vertebrates. In *Frontiers in Environmental Science* (Vol. 11). <https://doi.org/10.3389/fenvs.2023.1101100>
- Ma, T., Ye, C., Wang, T., Li, X., & Luo, Y. (2022). Toxicity of Per- and Polyfluoroalkyl Substances to Aquatic Invertebrates, Planktons, and Microorganisms. In *International Journal of Environmental Research and Public Health* (Vol. 19, Issue 24). <https://doi.org/10.3390/ijerph192416729>
- Macorps, N., Le Menach, K., Pardon, P., Guérin-Rechdaoui, S., Rocher, V., Budzinski, H., & Labadie, P. (2022). Bioaccumulation of per- and polyfluoroalkyl substance in fish from an urban river: Occurrence, patterns and investigation of potential ecological drivers. *Environmental Pollution*, 303. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2022.119165>
- Mansour, H. A. A., El-Kady, M. A. H., Almaaty, A. H. A., & Ramadan, A. M. (2018). Effect of environmental pollution on gonads histology of the Nile tilapia, *Oreochromis niloticus* from Lake Manzala, Egypt. *Egyptian Journal of Aquatic Biology and Fisheries*, 22(5). <https://doi.org/10.21608/EJABF.2018.28005>
- Martin, J. W., Asher, B. J., Beesoon, S., Benskin, J. P., & Ross, M. S. (2010). PFOS or PreFOS? Are perfluorooctane sulfonate precursors (PreFOS) important determinants of human and environmental perfluorooctane sulfonate (PFOS) exposure? In *Journal of Environmental Monitoring* (Vol. 12, Issue 11). <https://doi.org/10.1039/c0em00295j>
- Martin, J. W., Smithwick, M. M., Braune, B. M., Hoekstra, P. F., Muir, D. C. G., & Mabury, S. A. (2004). Identification of Long-Chain Perfluorinated Acids in Biota from the Canadian Arctic. *Environmental Science and Technology*, 38(2). <https://doi.org/10.1021/es034727+>
- Mazzoni, M., Buffo, A., Cappelli, F., Pascariello, S., Polesello, S., Valsecchi, S., Volta, P., & Bettinetti, R. (2019). Perfluoroalkyl acids in fish of Italian deep lakes: Environmental and human risk assessment. *Science of the Total Environment*, 653. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.10.274>

- Mazzoni, M., Ferrario, C., Bettinetti, R., Piscia, R., Cicala, D., Volta, P., Borgå, K., Valsecchi, S., & Polesello, S. (2020). Trophic magnification of legacy (PCB, DDT and Hg) and emerging pollutants (PFAS) in the fish community of a small protected southern alpine lake (Lake Mergozzo, Northern Italy). *Water (Switzerland)*, 12(6). <https://doi.org/10.3390/W12061591>
- Munoz, G., Fechner, L. C., Geneste, E., Pardon, P., Budzinski, H., & Labadie, P. (2018). Spatio-temporal dynamics of per and polyfluoroalkyl substances (PFASs) and transfer to periphytic biofilm in an urban river: case-study on the River Seine. *Environmental Science and Pollution Research*, 25(24). <https://doi.org/10.1007/s11356-016-8051-9>
- Napoli M. 1996. Diblock and triblock semifluorinated n-alkanes: preparations, structural aspects and applications. *J Fluorine Chem* 79:59–69.
- OECD, Organisation for Economic Co-operation and Development. 2011. OECD portal on perfluorinated chemicals. <http://www.oecd.org/ehs/pfc/>
- Pan, C. G., Ying, G. G., Liu, Y. S., Zhang, Q. Q., Chen, Z. F., Peng, F. J., & Huang, G. Y. (2014). Contamination profiles of perfluoroalkyl substances in five typical rivers of the Pearl River Delta region, South China. *Chemosphere*, 114. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.04.005>
- Partington, J. M., Rana, S., Szabo, D., Anumol, T., & Clarke, B. O. (2024). Comparison of high-resolution mass spectrometry acquisition methods for the simultaneous quantification and identification of per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS). *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 416(4). <https://doi.org/10.1007/s00216-023-05075-x>
- Pascariello, S., Mazzoni, M., Bettinetti, R., Manca, M., Patelli, M., Piscia, R., Valsecchi, S., & Polesello, S. (2019). Organic contaminants in zooplankton of Italian subalpine lakes: Patterns of distribution and seasonal variations. *Water (Switzerland)*, 11(9). <https://doi.org/10.3390/w11091901>
- Penland, T. N., Cope, W. G., Kwak, T. J., Strynar, M. J., Grieshaber, C. A., Heise, R. J., & Sessions, F. W. (2020). Trophodynamics of Per-and Polyfluoroalkyl Substances in the Food Web of a Large Atlantic Slope River. *Environmental Science and Technology*, 54(11). <https://doi.org/10.1021/acs.est.9b05007>

- Phong Vo, H. N., Ngo, H. H., Guo, W., Hong Nguyen, T. M., Li, J., Liang, H., Deng, L., Chen, Z., & Hang Nguyen, T. A. (2020). Poly-and perfluoroalkyl substances in water and wastewater: A comprehensive review from sources to remediation. In *Journal of Water Process Engineering* (Vol. 36). <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2020.101393>
- Pi, N., Ng, J. Z., & Kelly, B. C. (2017). Uptake and elimination kinetics of perfluoroalkyl substances in submerged and free-floating aquatic macrophytes: Results of mesocosm experiments with *Echinodorus horemanii* and *Eichhornia crassipes*. *Water Research*, 117. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.04.003>
- Podder, A., Sadmani, A. H. M. A., Reinhart, D., Chang, N. Bin, & Goel, R. (2021). Per and poly-fluoroalkyl substances (PFAS) as a contaminant of emerging concern in surface water: A transboundary review of their occurrences and toxicity effects. In *Journal of Hazardous Materials* (Vol. 419). <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.126361>
- Popek, E. (2017). Sampling and Analysis of Environmental Chemical Pollutants: A Complete Guide. In *Sampling and Analysis of Environmental Chemical Pollutants: A Complete Guide*. <https://doi.org/10.1016/C2014-0-03819-1>
- Powley, C. R., George, S. W., Russell, M. H., Hoke, R. A., & Buck, R. C. (2008). Polyfluorinated chemicals in a spatially and temporally integrated food web in the Western Arctic. *Chemosphere*, 70(4). <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2007.06.067>
- Randak, T., Zlabek, V., Pulkrabova, J., Kolarova, J., Kroupova, H., Siroka, Z., Velisek, J., Svobodova, Z., & Hajslova, J. (2009). Effects of pollution on chub in the River Elbe, Czech Republic. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 72(3). <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2008.09.020>
- Rankin, K., Mabury, S. A., Jenkins, T. M., & Washington, J. W. (2016). A North American and global survey of perfluoroalkyl substances in surface soils: Distribution patterns and mode of occurrence. *Chemosphere*, 161. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.06.109>
- Rogowski, I., Gauvrit, J. Y., Léonard, D., & Lanteri, P. (2005). Typology of the gliding waxes in cross-country skiing: Comparison between classifications based on the chemical composition and those based on the physical and physicochemical properties. *Cold Regions Science and Technology*, 43(3). <https://doi.org/10.1016/j.coldregions.2005.03.002>

- Rotander, A., Kärman, A., Toms, L. M. L., Kay, M., Mueller, J. F., & Gómez Ramos, M. J. (2015). Novel fluorinated surfactants tentatively identified in firefighters using liquid chromatography quadrupole time-of-flight tandem mass spectrometry and a case-control approach. *Environmental Science and Technology*, 49(4). <https://doi.org/10.1021/es503653n>
- Rüdel, H., Radermacher, G., Fliedner, A., Lohmann, N., Koschorreck, J., & Duffek, A. (2022). Tissue concentrations of per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) in German freshwater fish: Derivation of fillet-to-whole fish conversion factors and assessment of potential risks. *Chemosphere*, 292. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.133483>
- Sammut, G., Sinagra, E., Helmus, R., & de Voogt, P. (2017). Perfluoroalkyl substances in the Maltese environment – (I) surface water and rain water. *Science of the Total Environment*, 589. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.02.128>
- Sánchez-Avila, J., Fernandez-Sanjuan, M., Vicente, J., & Lacorte, S. (2011). Development of a multi-residue method for the determination of organic micropollutants in water, sediment and mussels using gas chromatography-tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 1218(38). <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2011.07.056>
- Schmitz, K. S. (2018). Chapter 4 - Life Science. In *Physical Chemistry*.
- Semerád, J., Horká, P., Filipová, A., Kukla, J., Holubová, K., Musilová, Z., Jandová, K., Frouz, J., & Cajthaml, T. (2022). The driving factors of per- and polyfluorinated alkyl substance (PFAS) accumulation in selected fish species: The influence of position in river continuum, fish feed composition, and pollutant properties. *Science of the Total Environment*, 816. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.151662>
- Skutlarek, D., Exner, M., & Färber, H. (2006). Perfluorinated surfactants in surface and drinking waters. *Environmental Science and Pollution Research*, 13(5). <https://doi.org/10.1065/espr2006.07.326>
- Smith, J. K. (1985). The Ten-Year Invention: Neoprene and Du Pont Research, 1930-1939. *Technology and Culture*, 26(1). <https://doi.org/10.2307/3104528>
- Squadrone, S., Ciccotelli, V., Favaro, L., Scanzio, T., Prearo, M., & Abete, M. C. (2014). Fish consumption as a source of human exposure to perfluorinated alkyl substances in Italy:

- Analysis of two edible fish from Lake Maggiore. *Chemosphere*, 114. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.04.085>
- Squadrone, S., Ciccotelli, V., Prearo, M., Favaro, L., Scanzio, T., Foglini, C., & Abete, M. C. (2015). Perfluorooctane sulfonate (PFOS) and perfluorooctanoic acid (PFOA): emerging contaminants of increasing concern in fish from Lake Varese, Italy. *Environmental Monitoring and Assessment*, 187(7). <https://doi.org/10.1007/s10661-015-4686-0>
- Stockholm Convention, n.d. Overview [WWW Document]. *Stockh. Conv.* URL <https://www.pops.int/Implementation/IndustrialPOPs/PFAS/Overview/tabid/5221/Default.aspx> (accessed 6.28.23).
- Surma, M., Hliwa, P., Sznajder-Katarzyńska, K., Wiczkowski, W., Topolska, J., & Zieliński, H. (2021). Perfluoroalkyl Substance Contamination Levels of Pike (*Esox lucius* L.) and Roach (*Rutilus rutilus* L.) from Selected Masurian Lakes in Eastern Europe. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 40(12). <https://doi.org/10.1002/etc.5223>
- Svihlikova, V., Lankova, D., Poustka, J., Tomaniova, M., Hajslova, J., & Pulkrabova, J. (2015). Perfluoroalkyl substances (PFASs) and other halogenated compounds in fish from the upper Labe River basin. *Chemosphere*, 129. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.09.096>
- Tarapore, P., & Ouyang, B. (2021). Perfluoroalkyl chemicals and male reproductive health: Do pfoa and pfos increase risk for male infertility? In *International Journal of Environmental Research and Public Health* (Vol. 18, Issue 7). <https://doi.org/10.3390/ijerph18073794>
- Teunen, L., Bervoets, L., Belpaire, C., De Jonge, M., & Groffen, T. (2021). PFAS accumulation in indigenous and translocated aquatic organisms from Belgium, with translation to human and ecological health risk. *Environmental Sciences Europe*, 33(1). <https://doi.org/10.1186/s12302-021-00477-z>
- Tomy, G. T., Budakowski, W., Halldorson, T., Helm, P. A., Stern, G. A., Friesen, K., Pepper, K., Tittlemier, S. A., & Fisk, A. T. (2004). Fluorinated organic compounds in an Eastern arctic marine food web. *Environmental Science and Technology*, 38(24). <https://doi.org/10.1021/es049620g>

- Travers, M., Shin, Y. J., Jennings, S., & Cury, P. (2007). Towards end-to-end models for investigating the effects of climate and fishing in marine ecosystems. *Progress in Oceanography*, 75(4). <https://doi.org/10.1016/j.pocean.2007.08.001>
- Ubel, F. A., Sorenson, S. D., & Roach, D. E. (1980). Health status of plant workers exposed to fluorochemicals-a preliminary report. *American Industrial Hygiene Association Journal*, 41(8). <https://doi.org/10.1080/15298668091425310>
- U.S. EPA. (2020). Method 537.1. Determination Of Selected Per- And Polyfluorinated Alkyl Substances In Drinking Water By Solid Phase Extraction And Liquid Chromatography/Tandem Mass Spectrometry (LC/MS/MS). Document No.: EPA/600/R-20/006.
- Valsecchi, S., Babut, M., Mazzoni, M., Pascariello, S., Ferrario, C., De Felice, B., Bettinetti, R., Veyrand, B., Marchand, P., & Polesello, S. (2021). Per- and Polyfluoroalkyl Substances (PFAS) in Fish from European Lakes: Current Contamination Status, Sources, and Perspectives for Monitoring. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 40(3). <https://doi.org/10.1002/etc.4815>
- Vested, A., Ramlau-Hansen, C. H., Olsen, S. F., Bonde, J. P., Kristensen, S. L., Halldorsson, T. I., Becher, G., Haug, L. S., Ernst, E. H., & Toft, G. (2013). Associations of in Utero exposure to perfluorinated alkyl acids with human semen quality and reproductive hormones in adult men. *Environmental Health Perspectives*, 121(4). <https://doi.org/10.1289/ehp.1205118>
- Wang, S., Huang, J., Yang, Y., Hui, Y., Ge, Y., Larssen, T., Yu, G., Deng, S., Wang, B., & Harman, C. (2013). First report of a Chinese PFOS alternative overlooked for 30 years: Its toxicity, persistence, and presence in the environment. *Environmental Science and Technology*, 47(18). <https://doi.org/10.1021/es401525n>
- Wang, Y., Zhou, Q., Wang, C., Yin, N., Li, Z., Liu, J., & Jiang, G. (2013). Estrogen-like response of perfluorooctyl iodide in male medaka (*Oryzias latipes*) based on hepatic vitellogenin induction. *Environmental Toxicology*, 28(10). <https://doi.org/10.1002/tox.20751>
- Wang, P., Zhang, M., Lu, Y., Meng, J., Li, Q., & Lu, X. (2019). Removal of perfluoroalkyl acids (PFAAs) through fluorochemical industrial and domestic wastewater treatment plants and

- bioaccumulation in aquatic plants in river and artificial wetland. *Environment international*, 129, 76-85.
- Xia, J. G., Niu, C. J., & Sun, L. Y. (2013). Ecotoxicological effects of exposure to PFOS on embryo and larva of zebrafish *Danio rerio*. *Shengtai Xuebao/ Acta Ecologica Sinica*, 33(23). <https://doi.org/10.5846/stxb201207291073>
- Yamashita, N., Kannan, K., Taniyasu, S., Horii, Y., Petrick, G., & Gamo, T. (2005). A global survey of perfluorinated acids in oceans. *Marine Pollution Bulletin*, 51(8–12). <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2005.04.026>
- Yang, L., Zhu, L., & Liu, Z. (2011). Occurrence and partition of perfluorinated compounds in water and sediment from Liao River and Taihu Lake, China. *Chemosphere*, 83(6). <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2011.02.075>
- Yang, J.P. The Preliminary Study for Toxicity Effects of Toxicology of PFCs on *Daphnia magna* and Zebrafish Embryo. Master's Thesis, Hebei University of Science and Technology, Shijiazhuang, China, 2014. [Google Scholar]
- Ye, L. (2008). Study on the aquatic toxicology effects of two typical perfluorochemical to zebrafish embryos. Shanghai: Master's Degree Dissertation of Tongji University.
- Yin, T., Chen, H., Reinhard, M., Yi, X., He, Y., & Gin, K. Y. H. (2017). Perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances removal in a full-scale tropical constructed wetland system treating landfill leachate. *Water Research*, 125. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.08.071>
- Yun, X., Lewis, A. J., Stevens-King, G., Sales, C. M., Spooner, D. E., Kurz, M. J., Suri, R., & McKenzie, E. R. (2023). Bioaccumulation of per- and polyfluoroalkyl substances by freshwater benthic macroinvertebrates: Impact of species and sediment organic carbon content. *Science of the Total Environment*, 866. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.161208>
- Zareitalabad, P., Siemens, J., Hamer, M., & Amelung, W. (2013). Perfluorooctanoic acid (PFOA) and perfluorooctanesulfonic acid (PFOS) in surface waters, sediments, soils and wastewater - A review on concentrations and distribution coefficients. In *Chemosphere* (Vol. 91, Issue 6). <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.02.024>

- Zhang, D. Q., Wang, M., He, Q., Niu, X., & Liang, Y. (2020). Distribution of perfluoroalkyl substances (PFASs) in aquatic plant-based systems: From soil adsorption and plant uptake to effects on microbial community. *Environmental Pollution*, 257. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.113575>
- Zhang, W., Zhang, Y., Taniyasu, S., Yeung, L. W. Y., Lam, P. K. S., Wang, J., Li, X., Yamashita, N., & Dai, J. (2013). Distribution and fate of perfluoroalkyl substances in municipal wastewater treatment plants in economically developed areas of China. *Environmental Pollution*, 176. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2012.12.019>
- Zhang, Y., Qv, Z., Wang, J., Yang, Y., Chen, X., Wang, J., Zhang, Y., & Zhu, L. (2022). Natural biofilm as a potential integrative sample for evaluating the contamination and impacts of PFAS on aquatic ecosystems. *Water Research*, 215. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2022.118233>
- Zhao, X., Ren, X., Duan, X., Luo, Z., and Zhu, R. (2016). On the effect of PFOS on developmental toxicity and oxidative stress in zebrafish embryos. *J. Tangshan Univ.* 29, 12–16. doi:10.16160/j.cnki.tsxyxb.2016.06.004
- Zhao, Z., Xie, Z., Möller, A., Sturm, R., Tang, J., Zhang, G., & Ebinghaus, R. (2012). Distribution and long-range transport of polyfluoroalkyl substances in the Arctic, Atlantic Ocean and Antarctic coast. *Environmental Pollution*, 170. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2012.06.004>
- Zhong, W., Zhang, L., Cui, Y., Chen, M., & Zhu, L. (2019). Probing mechanisms for bioaccumulation of perfluoroalkyl acids in carp (*Cyprinus carpio*): Impacts of protein binding affinities and elimination pathways. *Science of the Total Environment*, 647. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.08.099>
- Zhou, Y., Wang, T., Jiang, Z., Kong, X., Li, Q., Sun, Y., Wang, P., & Liu, Z. (2017). Ecological effect and risk towards aquatic plants induced by perfluoroalkyl substances: Bridging natural to culturing flora. *Chemosphere*, 167. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.09.146>

