



Per- és polifluorozott alkil vegyületek (PFAS) vizsgálati módszerei, valamint az első átfogó felmérés a magyarországi ivóvizek PFAS szennyezettségéről

Bakó Máté¹, Szabó István², Jeffrey Daniel Griffitts², Sörös Csilla¹

¹Magyar Agrár- és Élettudományi Egyetem (MATE) Élelmiszertudományi és Technológiai Intézet, Élelmiszerkémia és Analitika Tanszék

²MATE Akvakultúra és Környezetbiztonsági Intézet, Környezettoxicológia Tanszék

Teflon – politetrafluoretilén (PTFE)

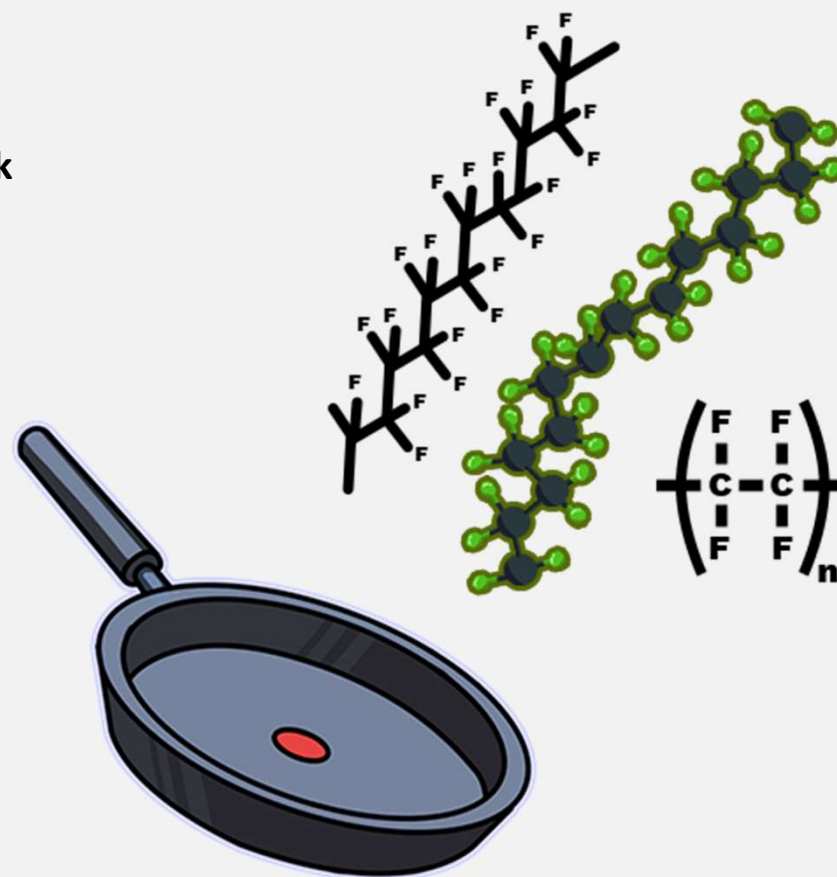
DuPont (1945)

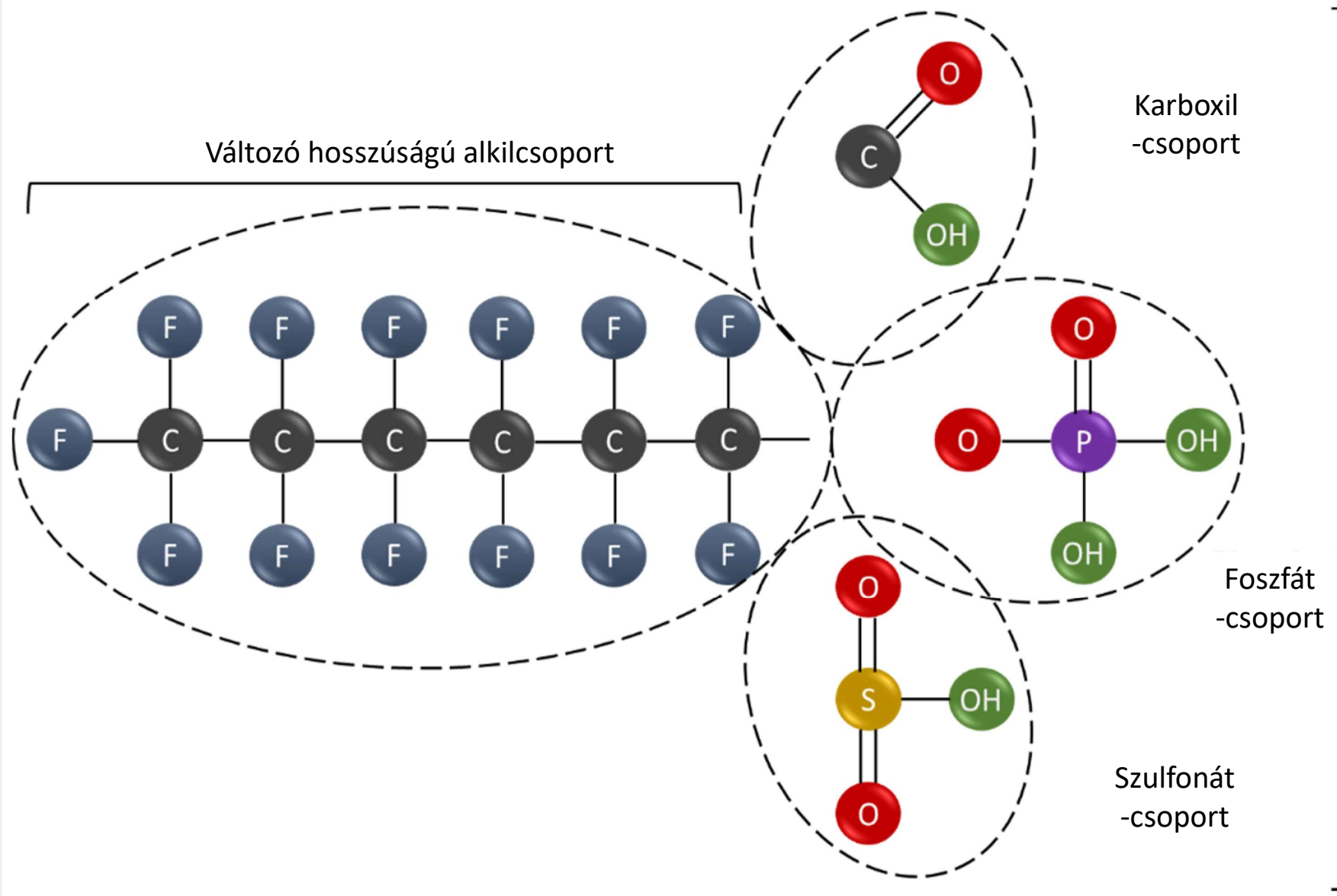
Értékes tulajdonságok:

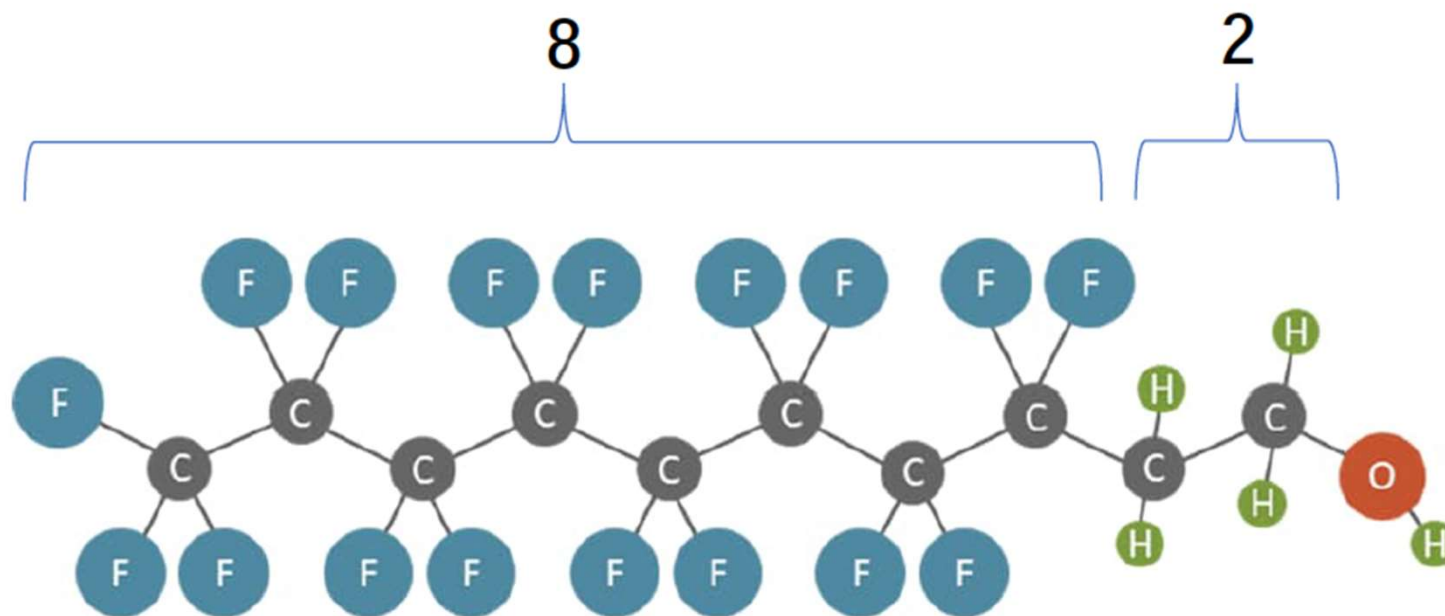
- Hőstabilitás
- Kémiai stabilitás
- Hidrofóbicitás
- Lipofóbicitás

PFAS vegyületek alkalmazási területei dinamikusan bővültek az 1950-es, 1960-as évektől.

- Textilipar (vízlepergető ruházat)
- Kozmentikumok
- Elektronikai ipar
- Autóipar
- Élelmiszeripar (csomagolóanyagok)
- Tűzoltóhabok
- Tisztítószer
- Konyhai edények
- Nyomdafestékek
- ...







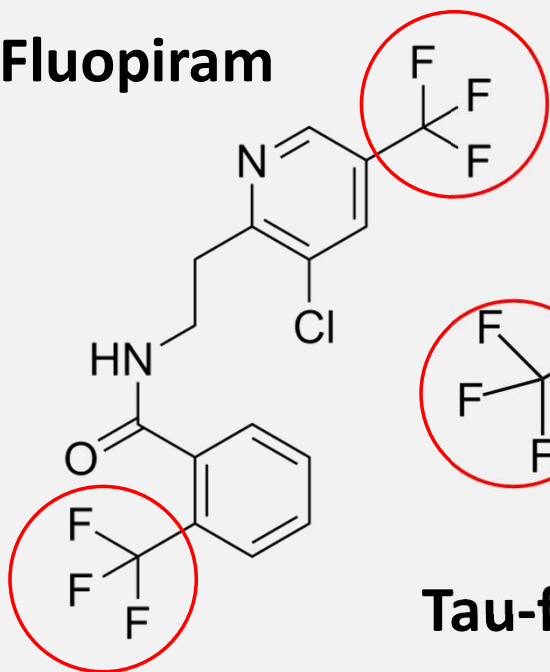
8:2 FTOH
8:2 Fluorotelomer alcohol

Az Európai Unió hivatalos definíciója

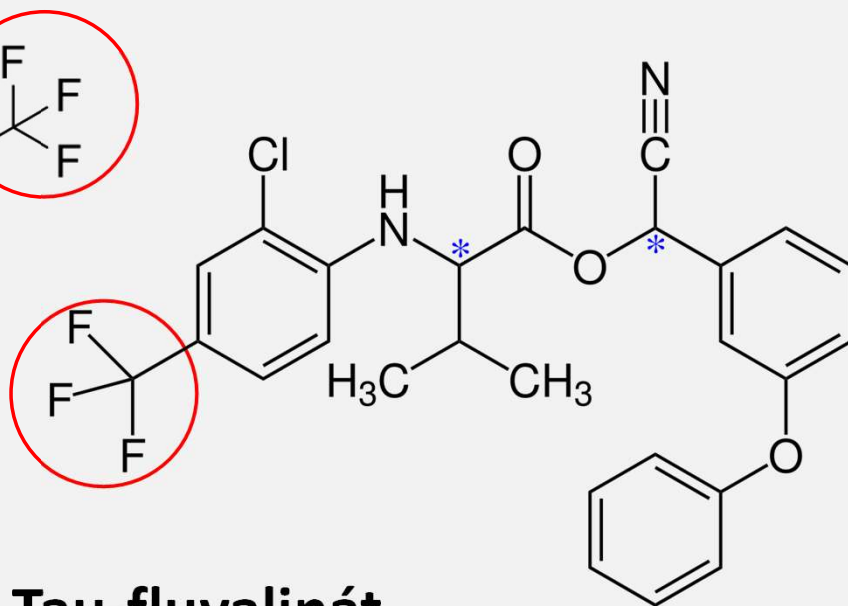
Minden olyan anyag, amely tartalmaz legalább egy teljesen fluorozott metil (CF_3 -) vagy metilén ($-\text{CF}_2-$) csoportot anélkül, hogy hozzájuk hidrogén-, klór-, bróm- vagy jódatom kapcsolódna

Bevezetés

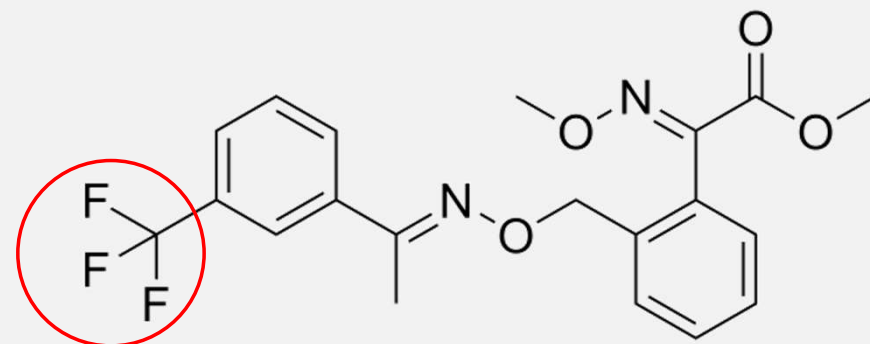
Fluopiram



Tau-fluvalinát



Trifloxistrobin



~9000

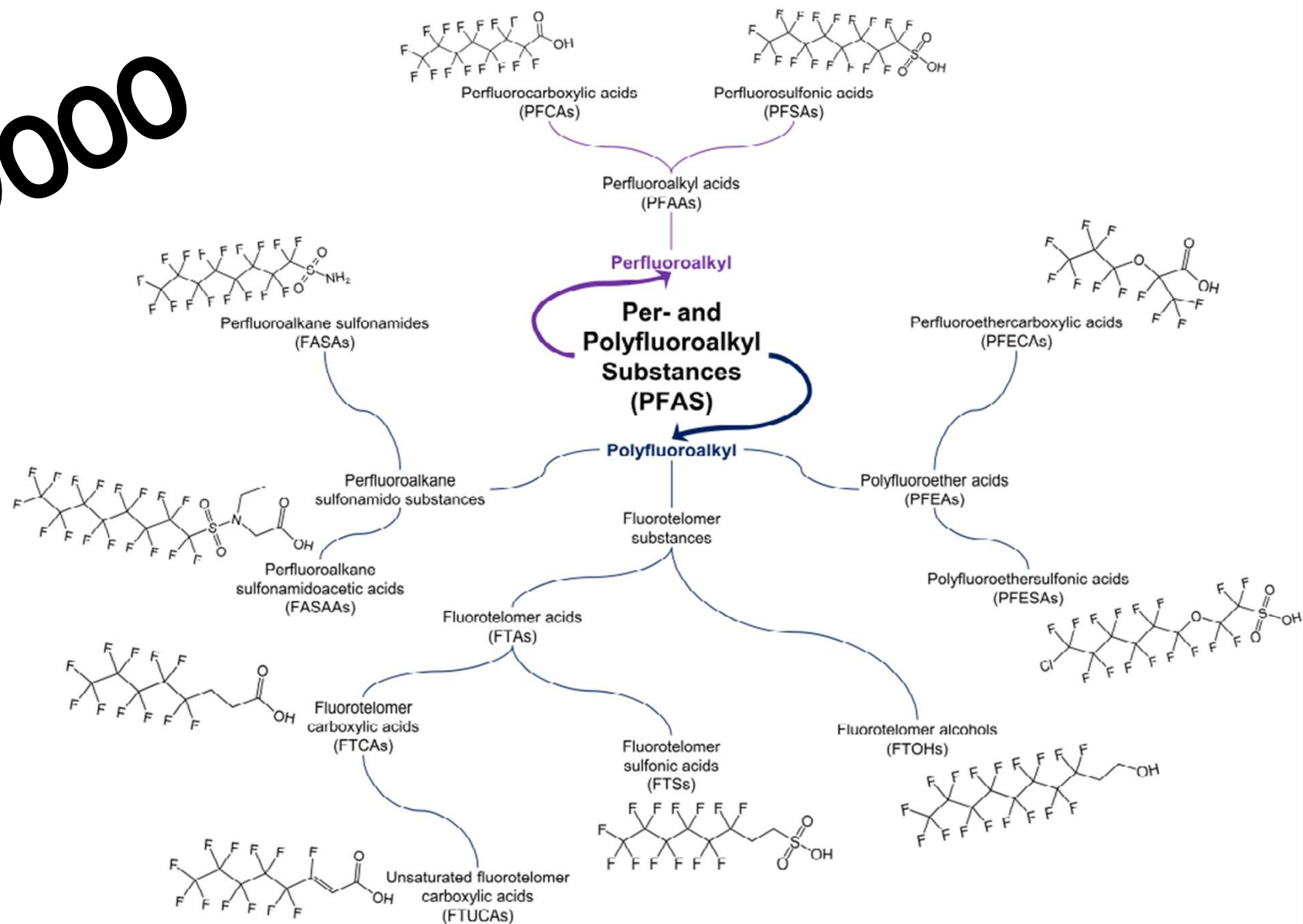
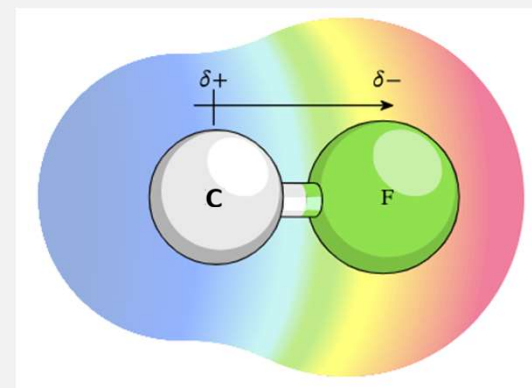
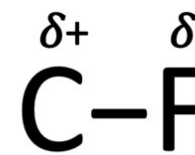
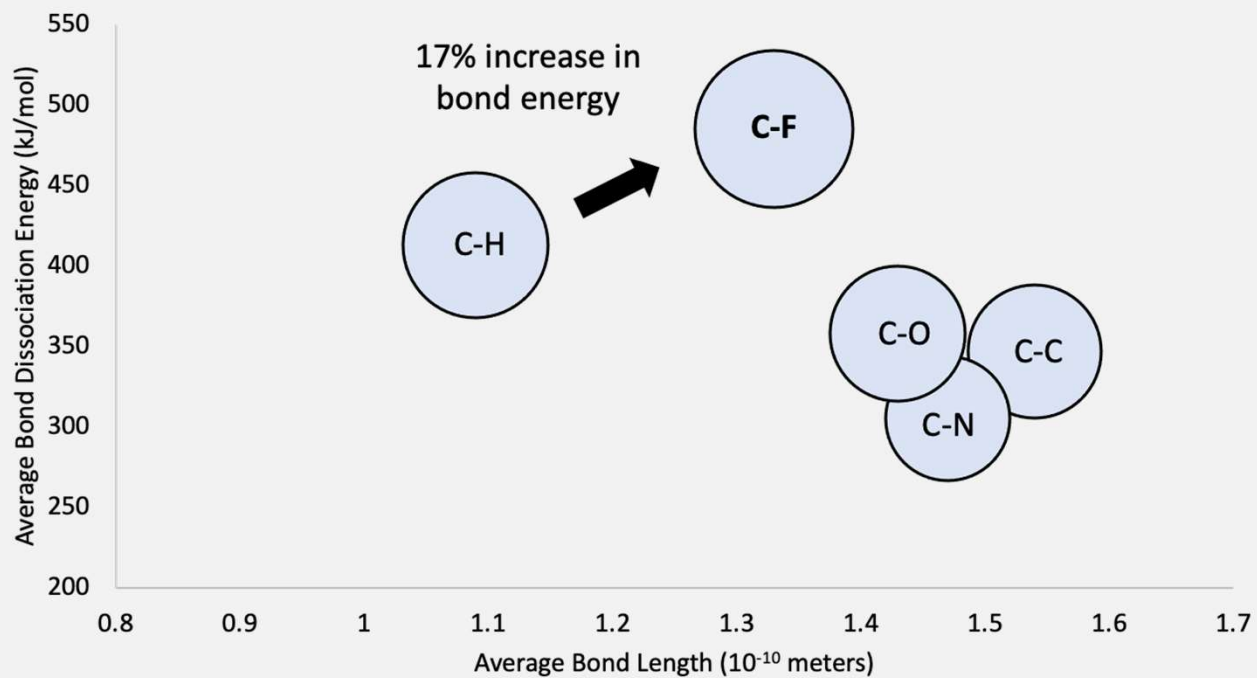
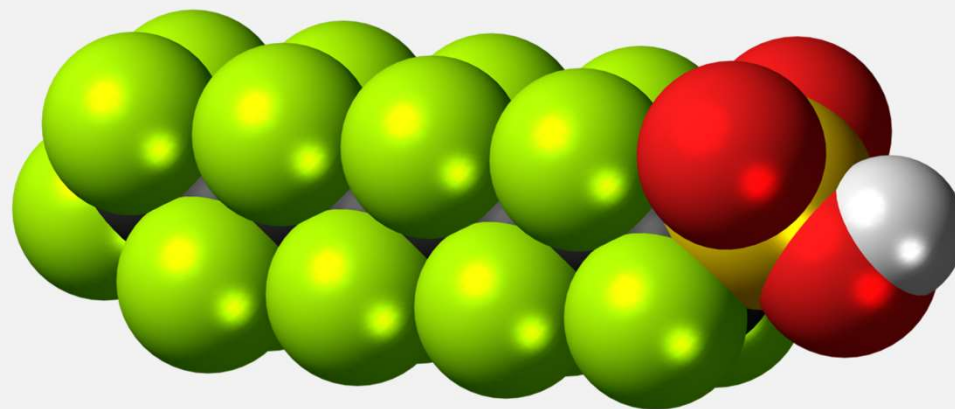
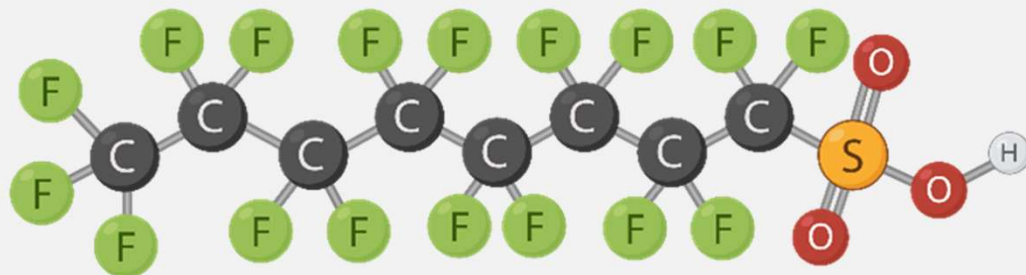


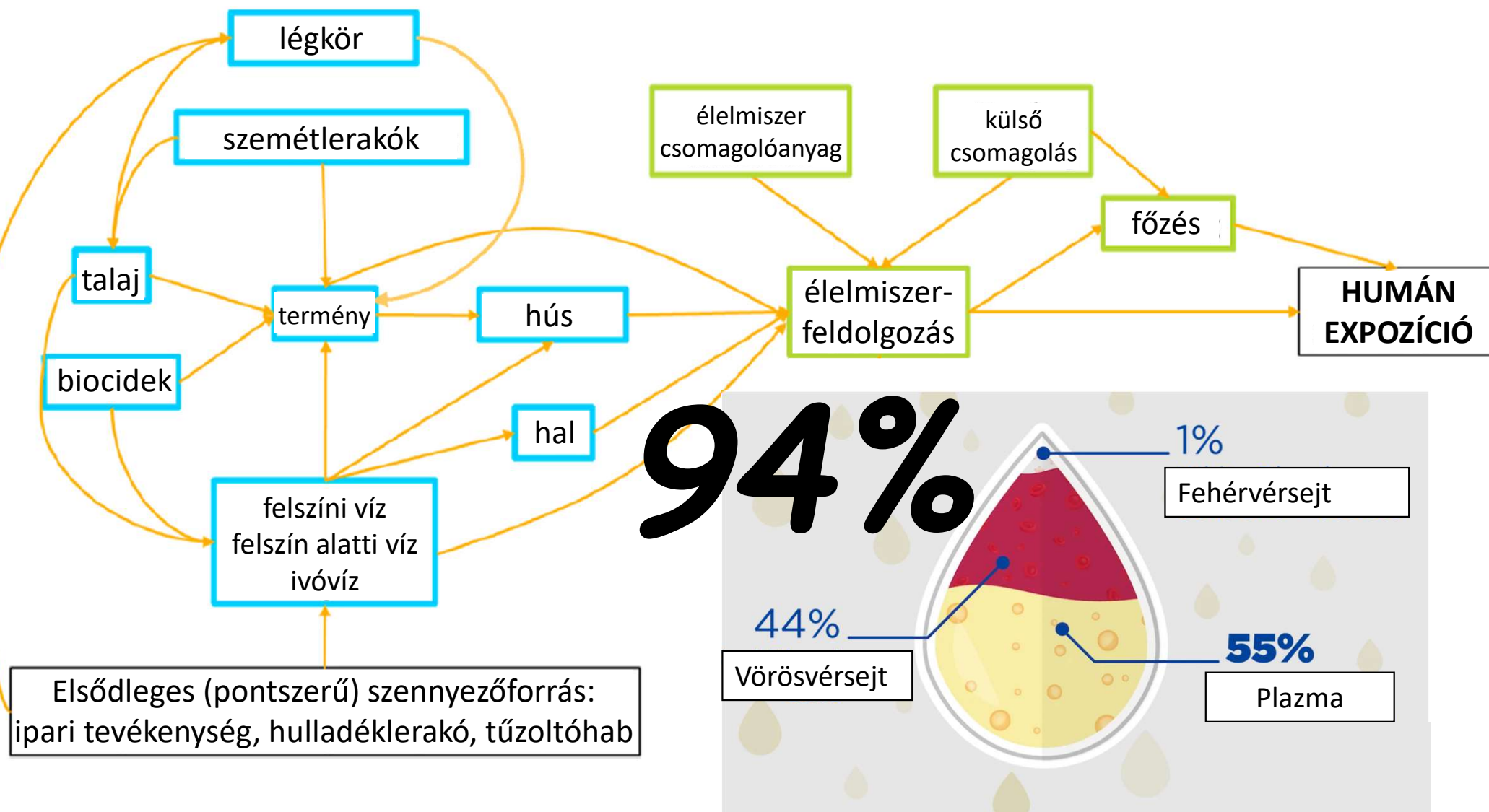
Chart Title



Bevezetés



Expozíciós források



EU 2020/2184 irányelve az emberi fogyasztásra szánt víz minőségéről

- 2026 január 12

- Határértékek

1. „Összes PFA-vegyületre”: **500 ng/l**

2. „PFA vegyületek összege”: **100 µg/l** (20 PFA-vegyületet tartalmazó listára vonatkozik)

1. Perfluor-butánsav (PFBA)
2. Perfluor-pentánsav (PFPA)
3. Perfluor-hexánsav (PFHxA)
4. Perfluor-heptánsav (PFHpA)
5. Perfluor-oktánsav (PFOA)
6. Perfluor-nonánsav (PFNA)
7. Perfluor-dekánsav (PFDA)
8. Perfluor-undekánsav (PFUnDA)
9. Perfluor-dodekánsav (PFDoDA)
10. Perfluor-tridekánsav (PFTrDA)
11. Perfluorbután-szulfonsav (PFBS)
12. Perfluorpentán-szulfonsav (PFPS)
13. Perfluorhexán-szulfonsav (PFHxS)
14. Perfluorheptán-szulfonsav (PFHpS)
15. Perfluoroktán-szulfonsav (PFOS)
16. Perfluorononán-szulfonsav (PFNS)
17. Perfluordekán-szulfonsav (PFDS)
18. Perfluorundekán-szulfonsav (PFUnDS)
19. Perfluordodekán-szulfonsav (PFDoDS)
20. Perfluortridekán-szulfonsav (PFTrDS)

Mérési bizonytalanság a parametrikus érték %-os arányában: **50%**

Pontosság: **30%**

LOQ: A mennyiségi meghatározás határa legfeljebb **30 ng/l** (0,03 µg/l) lehet a „PFA-vegyületek összege” paraméter esetében, és legfeljebb **150 ng/l** (0,15 µg/l) az „összes PFA-vegyület” paraméter esetében. Mivel a „PFA-vegyületek összege” paraméter PFA-vegyületekre vonatkozó parametrikus értékei 20 egyedi anyag összegét jelentik, az egyes anyagok esetében **legfeljebb 1,5 ng/l** mennyiségi meghatározási határ ajánlott, hogy a kimutatott 20 PFA-vegyület teljes mennyiségére vonatkozóan érdemi értéket kapjunk.

A mennyiségi meghatározás határa megfelelő etalon vagy minta alkalmazásával a kalibrációs görbe legelső pontjából (nem számítva a vakmintával kapott értéket) határozható meg.

A **PFHxS**, a **PFOA**, a **PFOS** és a **PFNA** esetében (melyek az EFSA 2020. évi értékelése [5] szerint különös aggodalomra okot adó PFA-anyagok) a **mennyiségi meghatározási határ célértékének jóval 1,5 ng/l alatt kell lennie*** a lehetséges káros hatások csökkentése és a négy anyag nagyfokú toxikológiai jelentőségének tükrözése érdekében.

US EPA Method 537.1 – **18** komponens

US EPA Method 533 – **25** komponens

EURL POPs – **27** komponens

„PFA-vegyületek összege” – **20** komponens



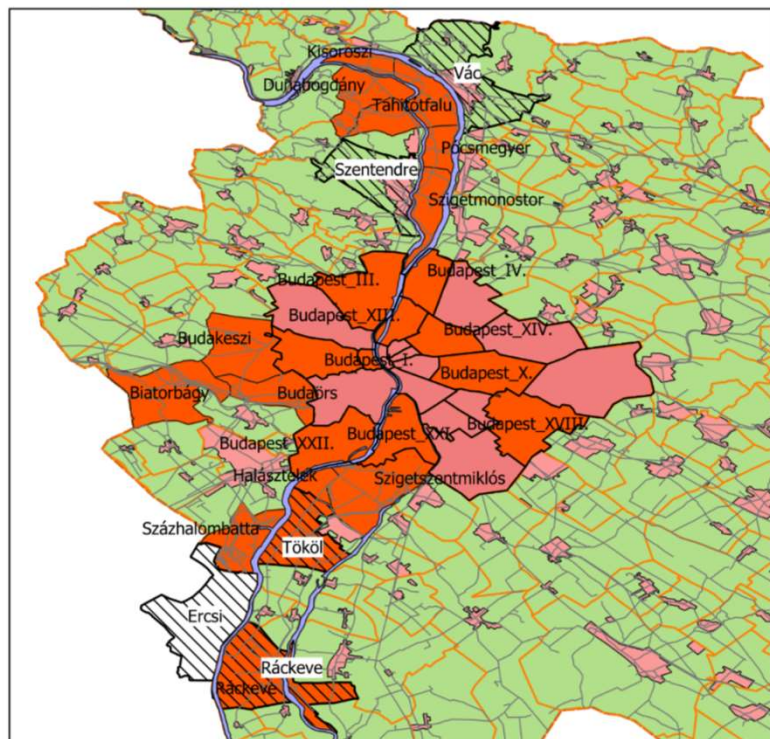
Szabályozás

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38					
	PFBS	PFHxA	HFPO-DA (GenX)		PFHpA	PFHxS	ADONA	PFOA	PFOS	PFNA	9Cl-PF3ONS		PFDA	N-MeFOSAA		N-EtFOSAA	PFUnDA		11Cl-PF3OUDS		PFDoA	PFTTrDA	PFTeDA	PFBA	NFDHA	8:2 FTS	PFEESA	PFHpS	4:2 FTS	PFMPA	PFMBA	6:2 FTS	PFPeA	PFPeS	PFNS	PFDS	PFOSA	F-53B	Capstone A	Capstone B	PFUdS	PFDoS	PFTTrDS
US EPA 537.1	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x																								
US EPA 533	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x			x	x	x			x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x														
EURL POP	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x		x		x		x	x	x	x				x					x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
5/2023. (I. 12.) Korm. Rendelet	x	x		x	x		x	x	x		x			x		x	x		x				x					x	x	x	x							x	x	x			

	US EPA Method 537.1	US EPA Method 533	EURL POPs Method
Módszer paraméterek			
Analitok száma	18	25	27
Mátrix	Ivóvíz	Ivóvíz	Élelmiszer és takarmány (ivóvizet beleértve)
Bemérés tömege	250 ml	100-250 ml	Nincs specifikálva
Szabad klór kivonása	TRIZMA puffer	Ammónium-acetát	Nincs említve
SPE mintaelőkészítés	fordított fázis (szerves polimer)	vegyes mód (gyenge anioncsere + fordított fázis)	Nincs specifikálva
Azonosítás	Retenciós idő lonarány $\pm 30\%$	Retenciós idők alapján	S/N ≥ 3 (2 termékion esetén) Csúcsátfedés lonarány $\pm 30\%$ Retenciós
Kvantifikálás	Belső standard kalibrációs módszer 4 SUR 3 IS	Izotóphígításos kalibrációs módszer 16 ILIS 3 IS	Izotóphígításos kalibrációs módszer min. 4 ILIS 3 IS
On-going visszanyerés	70-130% (4 SUR alapján számítják)	50-150% (16 ILIS alapján számítják)	30-140% (min. 4 ILIS alapján számítják)

US EPA Method 537.1		US EPA Method 533	EURL POPs Method
Validálási kritériumok			
Pontosság		Visszanyerés 70-130% (4-7 párhuzamos egy megadott szinten)	Visszanyerés 80-120 % (Szükséges párhuzamosok száma nincs specifikálva)
Precizitás		$\leq 20\%$	
LOQ		Visszanyerés 50-150% (7 párhuzamos alacsony koncentráción)	Az LOQ megállapítása az azonosítási, pontossági és precizitási követelmények teljesülése által.
LOD		(opcionális) Az LOD szintet 3 napon keresztül mért precizitásból számítják.	Nem említik
Linearitás		- A kalibrációs pontoknak a valódi értékük 70-130% közé kell esniük. - Lineráris és kvadratikus egyenes is elfogadott. - A kalibrációs görbe átvezetése az origon kötelező.	- A kalibrációs pontoknak a valódi értékük 80-120% közé kell esniük - Minimum 5 kalibrációs pont kell - Linearitás vizsgálatához 5 kalibrációs pont szükséges - CSAK lineáris regresszió az elfogadott.

PFA mintavétel a Fővárosi Vízművek Zrt. igazgatási területén 2023.
(Magyar Agrár- és Élettudományi Egyetem)



Település	Mintavételi pontok
Biatorbágy	6827
Budakeszi	6826
Budaörs	6825
Budapest I. kerület	6744
Budapest III. kerület	6698, 6746
Budapest IV. kerület	6748, 6749, 6750
Budapest X. kerület	6879
Budapest XII. kerület	6745
Budapest XIII. kerület	6747
Budapest XIV. kerület	6880
Budapest XVIII. kerület	6877, 6878
Budapest XXI. kerület	6795, 6802
Budapest XXII. kerület	6824
Dunabogdány	6696, 6697
Halásztelek	6794
Kisoroszi	6694, 6695
Pócsmegyer	6691, 6692
Ráckeve	6791
Százhalombatta	6822, 6823
Szigetmonostor	6690

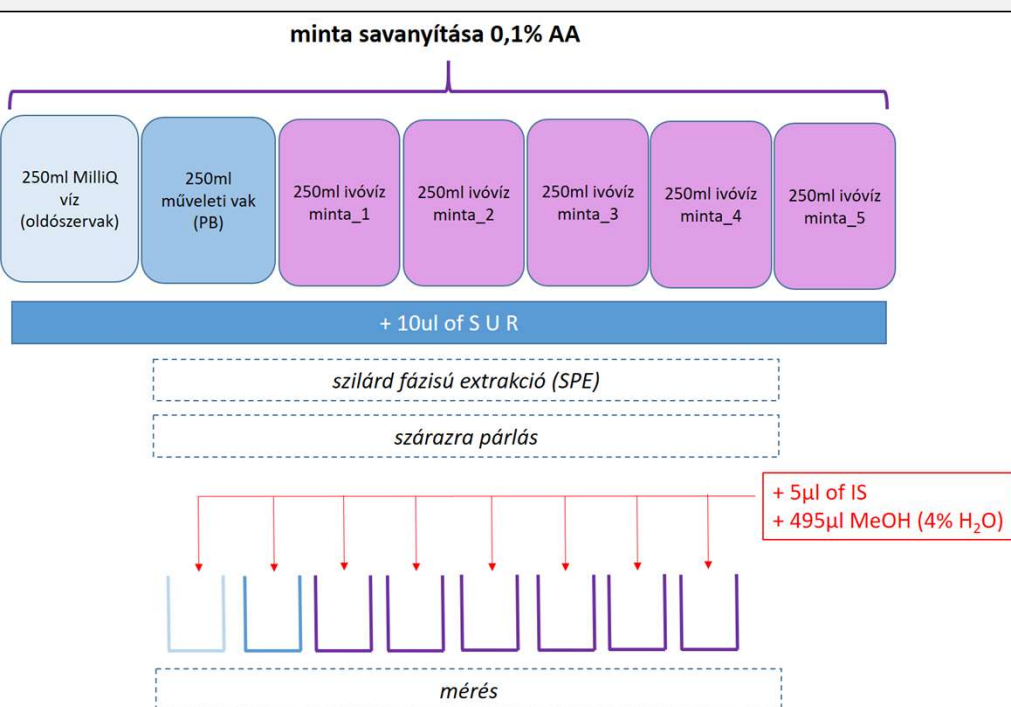
Jelmagyarázat

- Duna
- Utak
- Duna mintavételi pontok
- Mintavételek helyszínei
- Külterület határok
- Települések
- Pest vármegye
- Budapest



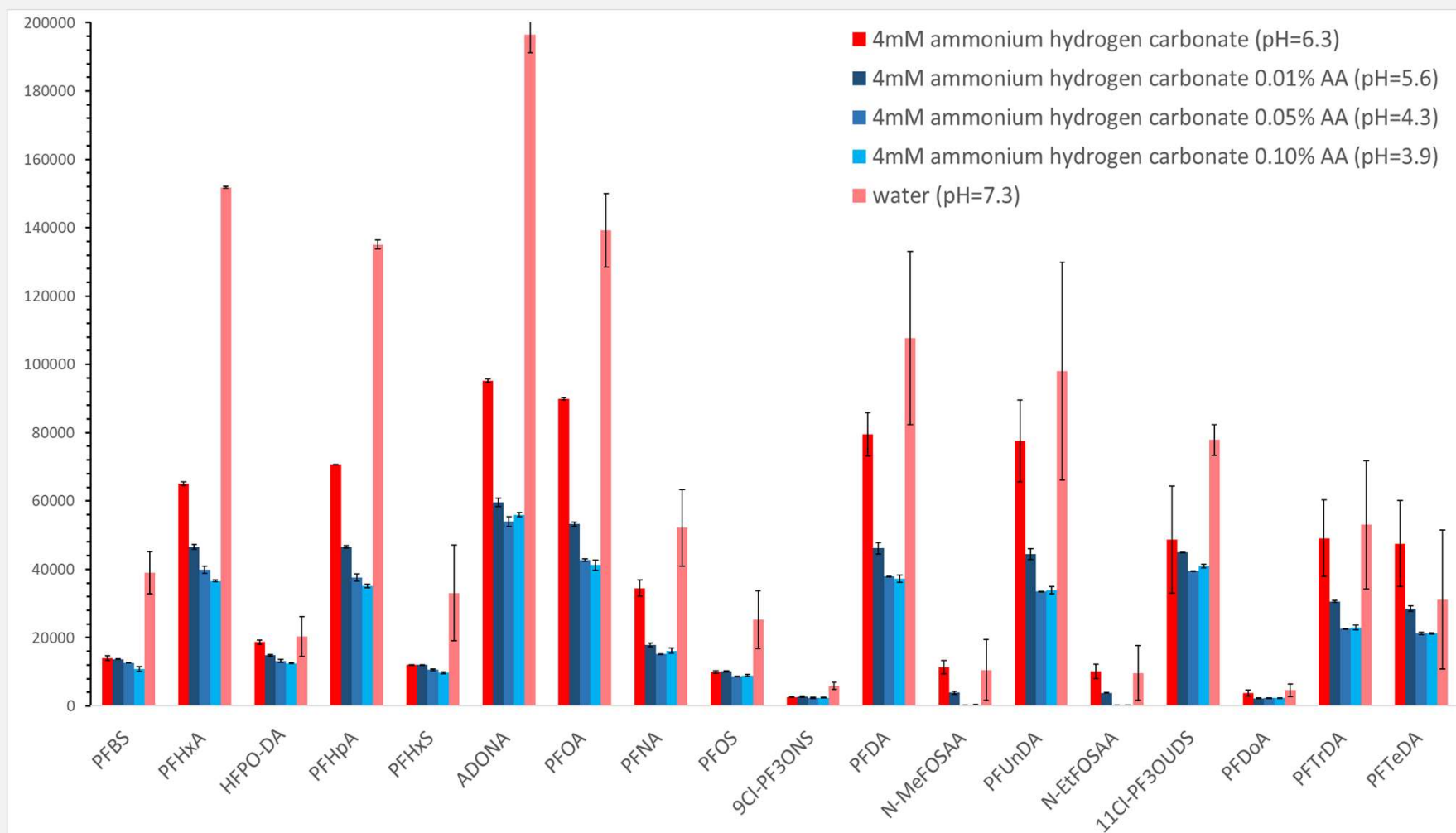
0 10 20 km

- UHPLC-MS/MS, dMRM módszer
- Álló fázis: Agilent Zorbax Eclips RRHD RP18 kolonna
- Mozgó fázis: (A) 4mM NH_4HCO_3 , 0,01% AA, (B) MeOH
- Kromatográfia hossza: 14.5 min (+2 min post time)
- Belső standard („IS”) kalibrációs módszer
(kísérősztenderddel „SUR”)
- Mintaelőkészítés:



Compound	RT (min)	Precursor Ion (m/z)	Product Ion (m/z)	Fragmentor Voltage (V)	Collision Energy (eV)
PFTeDA	11.46	713	669 (169)	104	12 (32)
PFTrDA	11.08	663	619 (169)	54	8 (32)
11Cl-PF3OUdS	10.45	630.9	450.9 (83)	152	32 (32)
PFDoA	10.66	613	268.7 (219)	115	20 (20)
N-EtFOSAA	10.15	584	525.9 (418.9)	115	16 (20)
N-MeFOSAA	9.86	570	482.9 (418.9)	115	20 (22)
PFUnDA	10.16	563	519 (319)	90	8 (16)
9Cl-PF3ONS	9.37	530.9	350.9 (83)	100	12 (28)
PFDA	9.59	513	469 (269)	79	8 (20)
PFOS	8.96	498.9	99 (80)	160	52 (92)
PFNA	8.92	463	419 (169)	72	0 (9)
PFOA	8.12	413	369 (169)	70	6 (3)
PFHxS	7.27	398.9	99 (80)	140	44 (68)
ADONA	7.28	377	250.9 (85.1)	80	4 (16)
PFHpA	7.12	363	319 (169)	68	4 (16)
PFHxA	5.82	313	269 (119)	68	4 (20)
PFBS	4.61	298.9	98.9 (80)	132	34 (46)
HFPO-DA (GenX)	6.24	285	185 (169)	60	16 (4)
Kísérő standard					
d ₅ -N-EtFOSAA	10.15	589	419	115	15
¹³ C ₂ -PFDA	9.59	522	477	79	3
¹³ C ₃ -HFPO-DA	6.24	287	169	60	4
¹³ C ₂ -PFHxA	5.82	319	274	68	4
Injektálási standard					
d ₃ -N-MeFOSAA	9.86	573	419	115	20
¹³ C ₄ -PFOS	8.95	507	80	160	68
¹³ C ₂ -PFOA	8.11	421	376	70	3

kvantitatív tömegátmenet jelintenzitása
(görbe alatti terület)



Miért jobb az ammónium-hidrogén-karbonát?

I. Gázfázisú ionképződés hatásfokának növelése



→ **Habzás**

(Hedges et al., 2013)

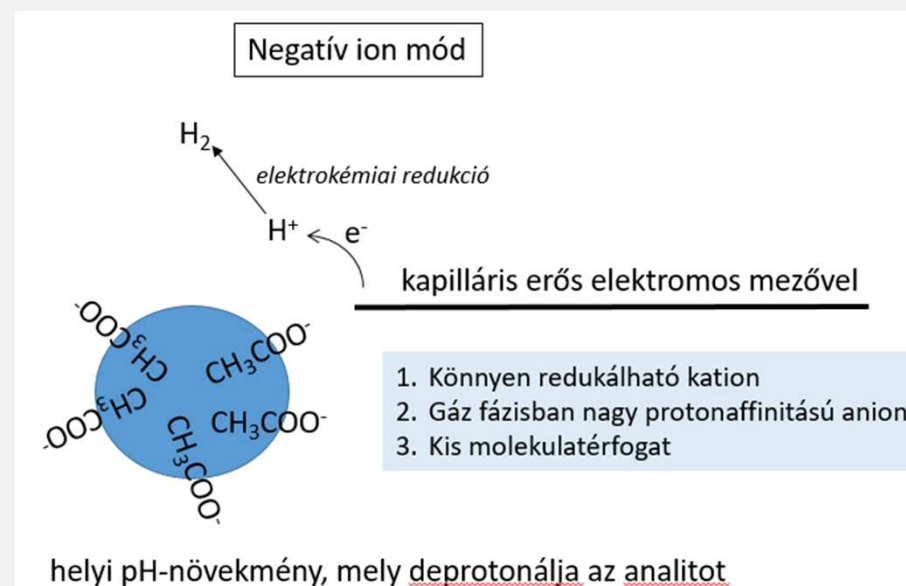
2) NH_4HCO_3 magasabb a forráspontja

(Sterling et al., 2011)

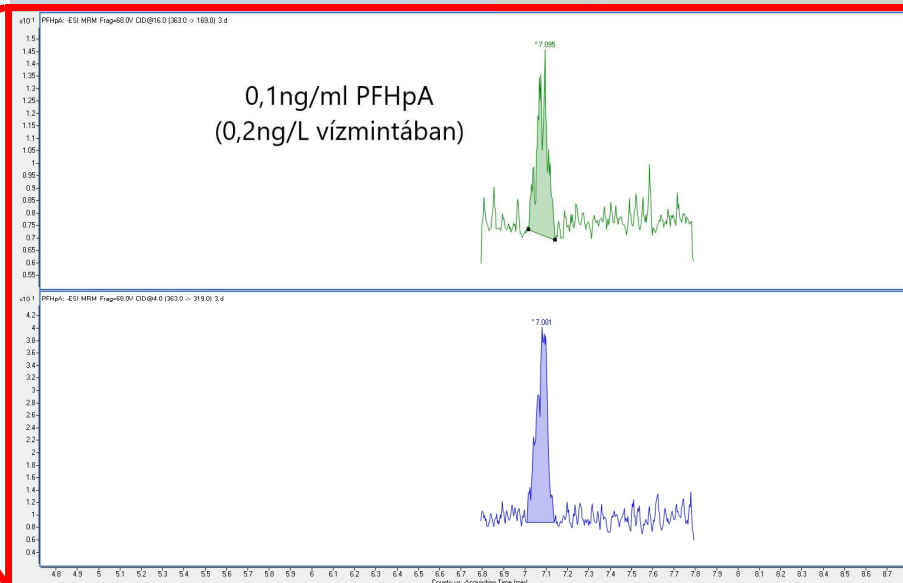
II. „Wrong-way-around” teória (Wu et al., 2004)

Determination of PFAS in drinking water samples collected in Hungary using HPLC-MS/MS with ammonium-bicarbonate as a mobile phase additive

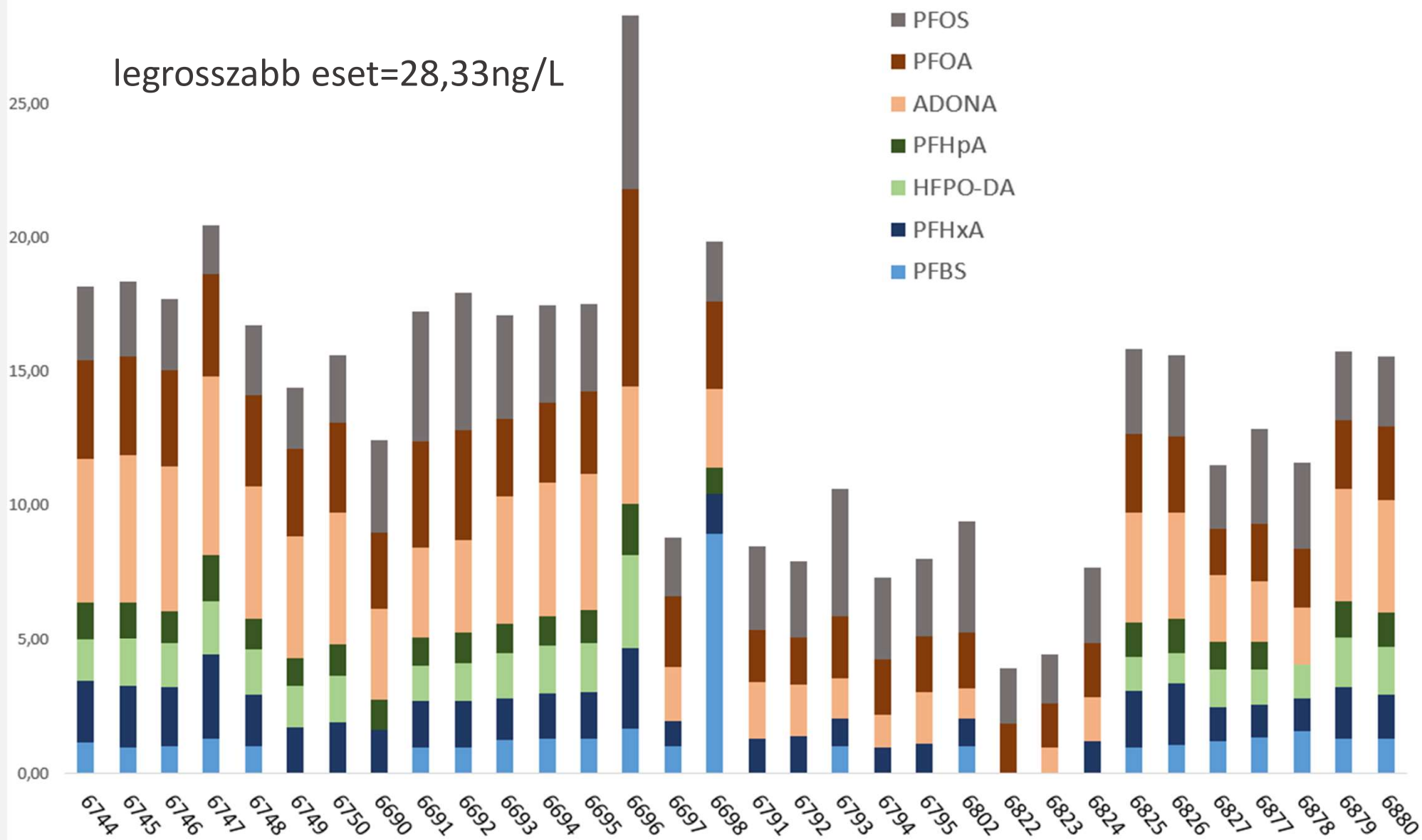
Csilla Sörös, Máté Bakó, István Szabó, Jeff Griffitts (2025)

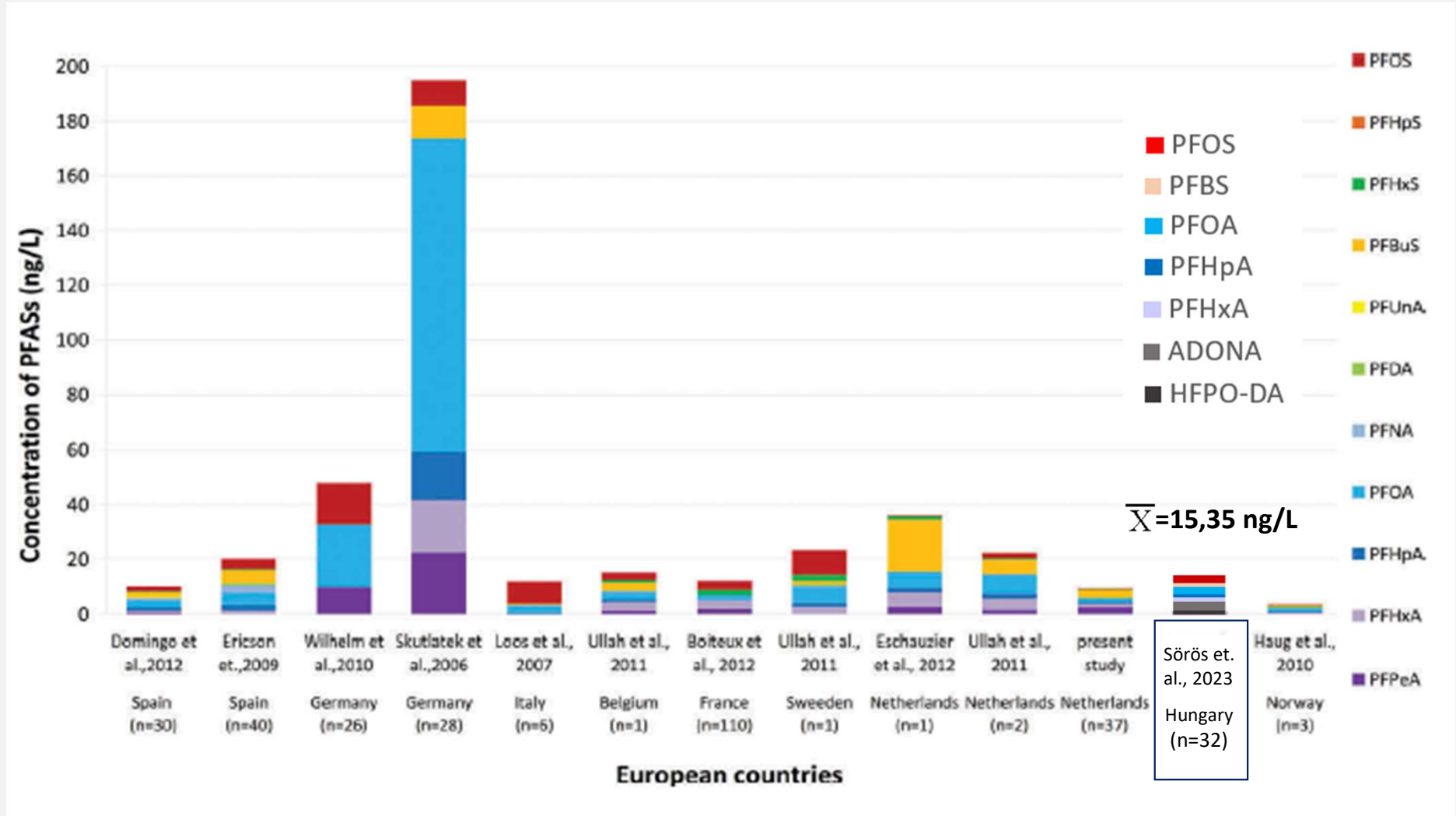


Analit	LOD (ng/L)	LOQ (ng/L)	Linearitás	Addicionált koncentráció (ng/L)	átlagos visszanyerés (%)	% RSD	Addicionált koncentráció (ng/L)	átlagos visszanyerés (%)	% RSD
PFBS	0,2	1,0		80,0	99,6	15	16,0	106,5	11
PFHxA	0,2	1,0							
HFPO-DA (GenX)	0,5	1,0							
PFHpA	0,2	1,0							
PFHxS	0,5	3,0							
ADONA	0,2	1,0							
PFOA	0,2	1,0							
PFOS	0,5	1,0							
PFNA	0,2	1,0							
9Cl-PF3ONS	1	3,0							
PFDA	0,2	1,0	LOQ-100 ng/L						
N-MeFOSAA	0,5	3,0							
N-EtFOSAA	0,5	3,0							
PFUnDA	0,2	1,0							
11Cl-PF3OUDS	0,5	3,0							
PFDoA	1	3,0		80,0	99,2	14	16,0	92,7	8
PFTTrDA	0,2	1,0		80,0	128,4	13	16,0	103,5	6
PFTeDA	0,2	1,0		80,0	141,8	14	16,0	99,5	5
¹³ C ₆ -PFHxA	SUR			40,0	95,3	13	8,0	89,8	5
¹³ C ₃ -HFPO-DA				40,0	101,8	12	8,0	87,5	5
¹³ C ₉ -PFDA				40,0	100,4	13	8,0	86,2	6
d ₅ -N-EtFOSAA				160,0	84,6	16	32,0	80,6	7



legrosszabb eset=28,33ng/L





Zafeiraki et al., 2015, Food Additives & Contaminants: Part A

- **HU-RIZONT** Nemzetközi Kiválósági Kutatási Együttműködési Program (Nemzeti Kutatási, Fejlesztési és Innovációs Hivatal)

- 30 nyertes pályázat – 12Mrd Ft

Feladatunk: 40 komponensből álló analitikai módszer kifejlesztése



- Magyarországi felszíni vízminták elemzése (kifejezetten halastavak)
- PFA-vegyületek toxikológiai hatásainak vizsgálata, különös tekintettel a vízi élőlényekre
- Halakra történő módszerfejlesztés, mellyel kiszolgáljuk a toxikológiai vizsgálatokat, illetve Magyarországon fellelhető édesvízi halak, haltermékek PFA szennyezettségének vizsgálata.
- PFA-vegyületek és más vízi szennyezők (pl. peszticidek) közötti lehetséges szinergista hatásokat vizsgálata

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	
	PFBS	PFHxA	HFPO-DA (GenX)	PFHpA	PFHxS	ADONA	PFOA	PFOS	PFNA	9Cl-PF3ONS	PFDA	N-MeFOSAA	N-EtFOSAA	PFUnDA	11Cl-PF3OUDS	PFDaA	PFTTrDA	PFTTeDA	PFBA	NFDHA	8:2 FTS	PFEESA	PFHpS	4:2 FTS	PFMPA	PFMBA	6:2 FTS	PFPeA	PFPeS	PFNS	PFDS	PFDoS	PFOSA	N-MeFOSA	N-EtFOSA	N-MEFOSE	N-EtFOSE	F-53B	Capstone A	Capstone B	PFUdS	PFTTrDS	TFA	
EPA 537.1	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x																										
EPA 533	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x			x	x	x			x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x															
EURL POP	x	x	x	x	x	x	x	x	x		x			x		x	x	x	x				x					x	x	x	x	x	x					x	x	x	x	x		
5/2023. (I. 12.) Korm. Rendelet	x	x		x	x		x	x	x		x			x		x	x		x				x					x	x	x	x	x										x	x	
HU-RIZONT módszer	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x				x	x	x