

PAWEŁ ROSTKOWSKI, SACHI TANIYASU, NOBUYOSHI YAMASHITA, JERZY FALANDYSZ

ZWIĄZKI PERFLUOROWANE W WODZIE PITNEJ

PERFLUORINATED COMPOUNDS IN POTABLE WATER

Zakład Chemii Środowiska i Ekotoksykologii
Wydział Chemii
Uniwersytet Gdański
80 -952 Gdańsk, ul. Sobieskiego 18
e-mail: jfalandy@chem.univ.gda.pl
Kierownik: prof. dr hab. J. Falandysz

National Institute of Advanced Industrial Science and Technology
Institute of Environmental Measurement
Potential Pollutants Group
16-1 Onogawa, Tsukuba, Ibaraki, Japonia
Kierownik: dr N. Yamashita

Przedstawiono wyniki badań pilotowych zawartości kwasu perfluorooktanowego (PFOA) i sulfonianu perfluorooktanowego (PFOS) w wodzie mineralnej, wodociągowej i dejonizowanej z terenu Japonii i Polski. Po raz pierwszy wykazano fakt zanieczyszczenia wód mineralnych (butelkowanych) związkami perfluorowanymi.

Słowa kluczowe: woda mineralna, woda pitna, zanieczyszczenie, związki perfluorowane
Key words: mineral water, potable water, contamination, perfluorinated compounds

WSTĘP

Związki perfluorowane (ang. *perfluorinated compounds*, PFCs) stosowane są w materiałach, produktach i urządzeniach wykorzystywanych dla celów przemysłowych oraz codziennego użytku od około 60 lat. Substancje te znalazły zastosowanie jako środki powierzchniowo czynne oraz impregnaty do wykładzin, dywanów, skór i materiałów skóropodobnych, powlekania papieru, opakowań tekturowych łącznie z opakowaniami dla celów przemysłu spożywczego, tkanin naturalnych i syntetycznych, a także odzieży ochronnej. Służą one także jako dodatki do pian gaśniczych, farb, past i powłok, które to produkty dzięki PFCs uzyskują lepsze właściwości użytkowe [12]. Oszacowano, że spośród dotychczas zsyntetyzowanych związków perfluorowanych aż 50 to substancje, które mogą przedstawiać problem jako zanieczyszczenia środowiska przyrodniczego i żywności [16, 17].

Niektóre spośród związków perfluorowanych cechuje względnie duża rozpuszczalność w wodzie, np. kwasu perfluorooktanowego (PFOA) 3400 mg/dm³ [5] a sulfonianu perfluoro-

rooktanowego (PFOS) 570 mg/dm³ [16]. Fakt zanieczyszczenia środowiska przyrodniczego przez co najmniej niektóre związki perfluorowane, a także występowanie ich w środkach spożywczych, płynach ustrojowych i tkankach ludzi i zwierząt oraz toksyczność doprowadziły do zakazu produkcji, obrotu i stosowania PFOS i PFOA oraz ich pochodnych. Pomimo dużego już postępu w analityce związków perfluorowanych (PFCs), opracowywaniu coraz to doskonalszych metod ekstrakcji i analize tych związków nasza wiedza o ich źródłach oraz składzie ilościowym i jakościowym w różnych materiałach środowiskowych i organizmach jest w dalszym ciągu dość ograniczona. W szczególnym stopniu dotyczy to środowiska przyrodniczego Polski. Polska nie jest wymieniana wśród krajów produkujących czy importujących, poza znikomą ilością jako odczynników, związki perfluorowane [7]. Jakkolwiek, nie do końca można być przekonanym o dostępności dokładnych i wyczerpujących danych na wymieniony temat. Politetrafluoroetylen - znany jako Teflon, w Polsce produkowany jest pod nazwą Tarflen w Zakładach Azotowych w Mościcach koło Tarnowa. Związki perfluorowane stosuje się w kineskopach typu LCD. W kraju zakłady produkujące lub składające moduły kineskopów LCD zlokalizowane są w Łysomicach (firma Sharp) i Biskupicach pod Wrocławiem (firma Philips LCD Polska). W nielicznych opublikowanych raportach dotyczących środowiska przyrodniczego kraju wskazano na występowanie związków perfluorowanych we krwi ludzi, dzikiej zwierzyny i ptactwa oraz ryb z Zatoki Gdańskiej [6-8, 10, 11, 19].

Celem badań było określenie stopnia zanieczyszczenia związkami perfluorowanymi wód pitnych z Polski i Japonii.

MATERIAŁ I METODYKA

Woda mineralna, wodociągowa i dejonizowana pochodziły z Japonii i Polski. Wodę mineralną w oryginalnych opakowaniach (0,5 dm³) przechowywano w temp. 4 °C do czasu analizy. Wodę wodociągową i dejonizowaną pobierano bezpośrednio do butelek polipropylenowych pojemności 0,5-1 dm³. Materiał do badań pobrano w 2006 r. (Tabela I).

Związki perfluorowane ekstrahowano z wody do fazy stałej (SPE; *solid phase extraction*) z wykorzystaniem kolumnienek OASIS®WAX [20]. Analizę jakościową i ilościową PFCs przeprowadzono metodą z wykorzystaniem wysokosprawnej chromatografii cieczowej i spektrometrii mas (HPLC-MS/MS). Ekstrakt (10 mm³) dozowano do kolumny Keystone Betasil C₁₈ (φ 2,1 mm; długość 50 mm; ziarna 5 μm) podłączonej do wysokosprawnego chromatografu cieczowego (HPLC; Agilent typ HP 1100; Agilent, Palo Alto, CA), sprzężonego ze spektrometrem mas (Micromass Quattro Ultima Pt; Waters Corp., Milford, MA) z elektrorozpraszaniem ujemnym. Fazę ruchomą tworzyły: wodna mieszanina 2 mM octanu amonu (rozpuszczalnik A) i metanolu (rozpuszczalnik B). Prowadzono wymywanie gradientowe. Energię kolizji, napięcia cewki i parametry MS/MS zoptymalizowano indywidualnie dla każdej oznaczanej substancji. Szczegóły metody podano w innym opracowaniu [20].

Miarodajność uzyskiwanych wyników kontrolowano badając wielkość odzysku z próbek wody wzmocnionych wzorcami zewnętrznymi oraz wykonując próbę ślepą dla każdej serii 5 badanych próbek wody pitnej. Używano ultraczystej wody Milli-Q. Mieszanina wzorców składała się z sulfonianu perfluorobutanu (PFBS), sulfonianu perfluoroheksanu (PFHS), sulfonianu perfluorooktanu (PFOS), sulfonamidu perfluorooktanu (PFOSA), kwasu perfluoroheksanowego (PFHxA), kwasu perfluoroheptanowego (PFHpA), kwasu perfluorooktanowego (PFOA), kwasu perfluorononanowego (PFNA), kwasu perfluorodekanowego (PFDA), kwasu perfluorotetradekanowego (PFTeDA), kwasu perfluoroheksadekanowego (PFHxDA) i kwasu perfluorooktadekanowego (PFOcDA). W celu kontroli wielkości odzysku 1 dm³ wody Milli-Q w polietylenowej butelce wzmocniono 1 ng każdej z wymienionych substancji. Próby ślepe nie wykazywały zanieczyszczenia badanymi PFCs w ilościach powyżej granicy

Tabela I. Zestawienie i charakterystyka badanych wód pitnych
List and characteristics of drinkable water

Oznakowanie materiału	Informacja o materiale
PTW1	Woda wodociągowa, Gdynia, ul. Świętojańska
PTW2	Woda wodociągowa, Gdańsk-Przymorze.
PTW3	Woda wodociągowa, Bojano k. Gdyni
PTW4	Woda wodociągowa, Gdańsk-Wrzeszcz, Wydział Chemii, UG
PMW1	Woda mineralna Żywiec
PMW2	Woda mineralna Arctic
DW	Woda destylowana, Wydział Chemii, UG
JTW1, JTW1a	Woda wodociągowa, Tsukuba, centrum
JTW2, JTW2a	Woda wodociągowa, Tsukuba, południe
JTW3, JTW3a	Woda wodociągowa, Tsukuba, centrum handlowe
JTW4, JTW4a	Woda wodociągowa, Tsukuba, hotel Sakura-kan
JTW5, JTW5a	Woda wodociągowa, Tsukuba, Kimjoki
JMW1, JMW1a	Woda mineralna Fuji
JMW2, JMW2a	Woda mineralna Rocco
JMW3	Woda mineralna Volvic

Tabela II. Odzysk (%) i oznaczalność (pg/dm³) PFCs dla wody
Recovery (%) and limit of quantification (pg/dm³) of PFCs for water

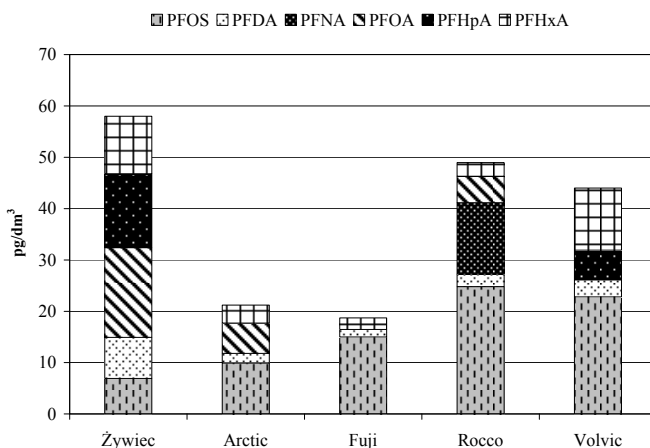
Związek	Woda mineralna		Woda wodociągowa i destylowana z Polski		Woda wodociągowa z Japonii	
	LOQ (pg/dm ³)	Odzysk (%)	LOQ (pg/dm ³)	Odzysk (%)	LOQ (pg/dm ³)	Odzysk (%)
Sulfoni any perfluoroalkilu						
PFOS	5	94	1	99	5	92
PFHS	5	95	5	89	5	94
PFBS	5	89	25	90	5	88
PFOSA	5	91	25	80	5	81
Perfluorowane kwasy karboksylowe						
PFOCDA	5	89	5	87	5	88
PFHxDA	5	79	25	79	5	77
PFTeDA	1	89	25	85	1	88
PFDODA	5	105	100	99	5	105
PFUnDA	5	108	25	97	5	104
PFDA	1	97	5	98	1	103
PFNA	5	93	5	93	5	93
PFOA	5	97	5	97	5	97
PFHpA	5	94	5	98	5	91
PFHxA	1	95	5	82	1	96
PFPeA	n.a	n.a	5	83	n.a	n.a
PFBA	n.a	n.a	25	87	n.a	n.a

Objaśnienia: LOQ (*limit of quantification*; oznaczalność)

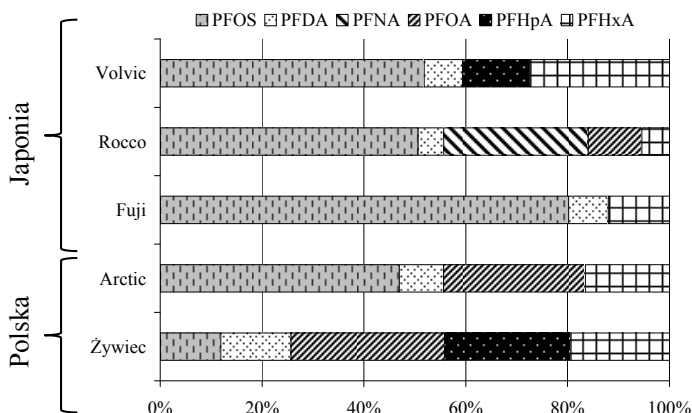
oznaczalności metody. Wyznaczając parametr oznaczalności metody w obliczeniach uwzględniano: objętość próbki wody i stopień jej zateżenia, wartość ilorazu z wysokości pików od substancji do tła (tzw. wielkość „sygnału do szumu” - większy lub równy 10; $S/N \geq 10$), a także wybierano serię najmniejszych stężeń wzorców wykorzystanych przy tworzeniu krzywej kalibracyjnej, jakie można zmierzyć z dokładnością do $\pm 20\%$ w odniesieniu do wielkości teoretycznej (Tabela II).

WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

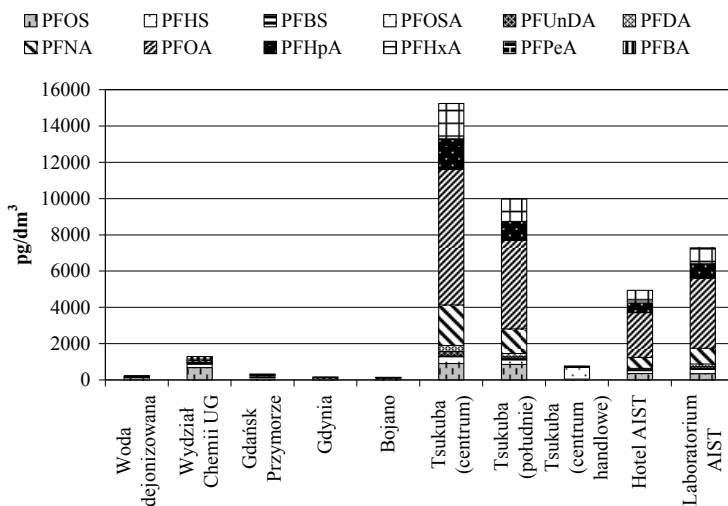
W badanej wodzie mineralnej wykryto śladowe ilości niektórych związków perfluorowanych (Ryc. 1). W składzie badanych PFCs w wodzie mineralnej marki Żywiec dominowały PFOA (30%) i PFOS (12%), a w wodzie marki Arctic PFOS (47%) i PFOA (29%) (Ryc. 3).



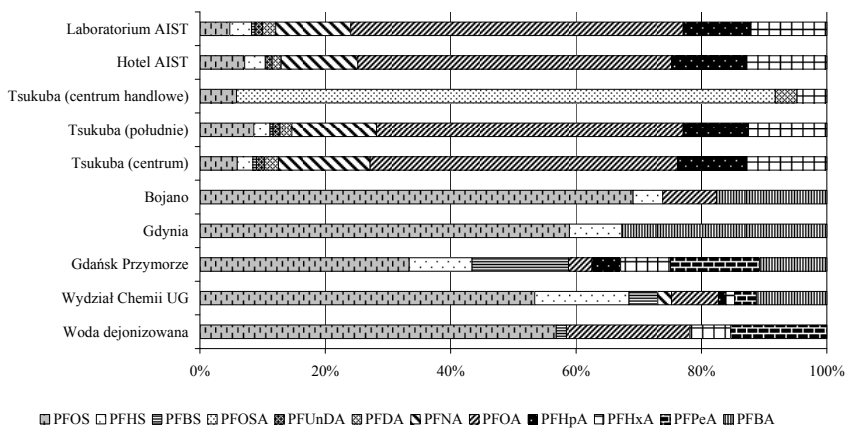
Ryc. 1. Stężenia związków perfluorowanych w wodzie mineralnej z Polski i Japonii
Concentrations of perfluorinated compounds in mineral water of Poland and Japan



Ryc. 2. Skład (%) związków perfluorowanych w wodzie mineralnej
Composition (%) of perfluorinated compounds in mineral water



Ryc. 3. Stężenia związków perfluorowanych w wodzie wodociągowej z Polski i Japonii
Concentrations of perfluorinated compounds in potable water of Poland and Japan



Ryc. 4. Skład (%) ważniejszych związków perfluorowanych w wodzie wodociągowej i dejonizowanej w Polsce i Japonii
Composition (%) of main perfluorinated compounds in potable and deionized water in Poland and Japan

W wodzie „Arctic” nie wykryto PFHpA. W wodzie mineralnej marek Fuji, Rocco i Volvic dominował PFOS - 81, 51 i 52 %, odpowiednio (Ryc. 2). Woda mineralna Rocco zawierała wykrywalne ilości PFOS (51 %), PFOA (11 %), PFNA (28 %), PFHxA (5 %) i PFDA (5 %) składu PFCs ogółem (49 pg/dm³). Domniemywać można, że źródłem zanieczyszczenia związkami perfluorowanymi wody mineralnej jest sam proces jej produkcji (urządzenia technicz-

ne z częściami wyprodukowanymi na bazie PFCs lub nimi zanieczyszczone), a w mniejszej znacznie części zanieczyszczone środowisko przyrodnicze.

W wodzie wodociągowej i dejonizowanej także wykryto obecność związków perfluorowanych (Ryc. 3). W wodzie wodociągowej z terenu Polski nie wykryto PFOSA, PFUnDA i PFDA, a PFNA tylko w wodzie na terenie Wydziału Chemii UG (Ryc. 4). W wodzie z Gdyni nie wykryto PFOA, ale było tamże 54,5 pg/dm³ PFBA.

PFOA wykryto w wodzie dejonizowanej (46,4 pg/dm³) i wodociągowej (96,9 pg/dm³) na terenie Wydziału Chemii UG. Woda wodociągowa z badanych miejsc w Japonii zawierała kilkadziesiąt razy większe stężenia PFCs niż woda z Polski (Ryc. 3). Związkami dominującymi były PFOA, PFNA i PFHxA, a PFPeA i PFBA nie oznaczano. Woda wodociągowej w centrum miasta Tsukuba zawierała 903 pg PFOA/dm³, a najmniej woda na terenie centrum handlowego - 46,4 pg/dm³. Z kolei PFOSA występował tylko w wodzie z wymienionego centrum (664 pg/dm³).

Zanieczyszczenie związkami perfluorowanymi wody wodociągowej w Polsce wydaje się być małe. Ilość informacji na ten temat w przypadku innych krajów jest ograniczona. Na przykład we Włoszech na terenach w okolicy jeziora Maggiore w wodzie wodociągowej wykrywano PFOS – w ilościach do 810 pg/dm³ i PFOA – do 2400 pg/dm³ [14].

W kilku przypadkach zauważono względnie silne zanieczyszczenie wody powierzchniowej a w konsekwencji także ujęć wody pitnej związkami perfluorowanymi. W Niemczech woda wodociągowa w rejonie rzeki Ruhr zawierała do 519 000 pg/dm³ PFOA (w rzece 4,4 µg PFCs/dm³); zarządzono tamże dostawę niezanieczyszczonej wody pitnej dla rodzin z małymi dziećmi i kobiet w ciąży – jako grup większego ryzyka [18]. W Japonii PFOS wykrywano w wodzie pitnej w mieście Kyoto w ilości 3000–4000 pg/dm³, w Setagaya 2400–4000 pg/dm³, a w zakładzie uzdatniania wody w Kinuta (zanieczyszczona PFCs środkowa część biegu rzeki Tama) od 43700 do 50900 pg/dm³ [9].

PFOA wykrywano w stężeniu średnio 3,55 µg/dm³ (1,5–7,2 µg/dm³) w wodzie pitnej z wodociągu Little Hocking w USA w latach 2002-2005 (zanieczyszczenie spowodowane odprowadzaniem do rzeki Ohio ścieków zawierających związki perfluorowane z zakładu syntezy fluoropolimerów) [4]. Niedawno wykazano zanieczyszczenie PFCs wody w studniach prywatnych i miejskich z ujęć będących w zasięgu oddziaływania składowisk odpadów firmy 3M w okolicach miejscowości Lake Elmo i Oakdale w Minnesota (USA); w 2 z ok. 300 studni zawartość PFOS przekraczała 1 µg/dm³, a PFOA 7 µg/dm³ [13]. Występowanie związków perfluorowanych w wodzie wodociągowej może być spowodowane zanieczyszczeniem ujęcia oraz nieefektywnością procesu uzdatniania. Niekiedy instalacja wodociągowa może zawierać elementy wykonane z PFCs lub z zsyntetyzowanych na ich bazie fluoropolimerów (np. teflonu) – uszczelki, zwory.

OSZACOWANIE WIELKOŚCI RYZYKA

W Polsce nie ma zaleceń ani norm regulujących zawartość PFCs w wodzie do picia. Na świecie wydano szereg zaleceń co do zawartości w wodzie pitnej PFOS i PFOA. Na przykład Wydział Ochrony Środowiska stanu New Jersey (USA) zalecił, aby stężenie PFOA w wodzie pitnej było poniżej 0,4 µg/dm³ [1]. Wydział Zdrowia stanu Minnesota (USA) wyznaczył dla PFOS i PFOA wielkość określaną jako HBV (*health based value*), czyli wartość progową

Tabela III. Brytyjskie zalecenia odnośnie zawartości PFOS i PFOA w wodzie pitnej
The British recommendations relating to PFOS and PFOA content of potable water

Związek	Stężenie	Podstawowe działanie
PFOS	> 0,3 µg/dm ³	Konsultacja ze służbami medycznymi i monitorowanie stężenia
	> 1,0 µg/dm ³	Jak wyżej i: podjąć działania mające na celu obniżenie stężenia PTOS poniżej 1 µg/ dm ³ , tak szybko jak to jest możliwe
	> 9,0 µg/dm ³	Jak wyżej i: podjąć działania zmniejszające narażenie na PFOS najpóźniej w ciągu 7 dni
PFOA	> 0,3 µg/dm ³	Konsultacja ze służbami medycznymi i monitorowanie stężenia
	> 10,0 µg/dm ³	Jak wyżej i: podjąć działania mające na celu obniżenie stężeń PFOA poniżej 10 µg/ l, tak szybko jak to jest możliwe
	> 90,0 µg/dm ³	Jak wyżej i: podjąć działania zmniejszające narażenie na PFOA najpóźniej w ciągu 7 dni

Tabela IV. Obliczone wartości ilorazu ryzyka ze strony PFOS i PFOA
Calculated PFOS and PFOA Hazard Quotient values

Identyfikacja materiału	Stężenia (pg/dm ³)		Współczynniki ryzyka HQ	
	PFOS	PFOA	PFOS	PFOA
Woda mineralna				
Polska				
Żywiec	6,9	17,5	< 0,001	< 0,001
Arctic	9,95	5,9	< 0,001	< 0,001
Japonia				
Fuji	15	<5	< 0,001	< 0,001
Rocco	24,8	5,1	< 0,001	< 0,001
Volvic	22,8	<5	< 0,001	< 0,001
Woda wodociągowa				
Polska				
Gdynia	98,3	<5	< 0,001	< 0,001
Gdańsk-Przymorze	109	12,3	< 0,001	< 0,001
Bojano	104	12,9	< 0,001	< 0,001
Wydział Chemii,UG	689	96,9	0,002	< 0,001
Japonia (Tsukuba)				
Centrum	910	7480	0,003	0,015
Część południowa	858	4890	0,003	0,001
Centrum handlowe	44,8	<40	< 0,001	< 0,001
Hotel AIST	352	2470	0,001	0,005
Laboratorium AIST	347	3860	0,001	0,008

stężenia, która jest bezpieczna dla osób pijących wodę codziennie. Wartość HBV dla PFOA określono na 0,5 µg/dm³ a dla PFOS na 0,3 µg/dm³ [15]. Amerykańska Agencja Ochrony Środowiska (US EPA), podobnie jak Wydział Zdrowia stanu Minnesota, wyznaczyła wartość progową stężenia PFOA też na poziomie 0,5 µg/dm³ [2].

Szereg zaleceń odnośnie występowania PFOS i PFOA opublikowała niemiecka komisja ds. jakości wody pitnej (*Trinkwasserkommission des Bundesministeriums für Gesundheit*) [21]. Ustaliła ona, że przy równoczesnym występowaniu obu tych związków ich stężenie ogółem nie powinno przekraczać $1 \mu\text{g}/\text{dm}^3$. Określono kilka wariantów wartości tolerancji dla zawartości PFOS i PFOA w wodzie pitnej w zależności od długości czasu narażenia:

- a) $0,1\text{--}0,6 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ – tolerancja przy narażeniu do 10 lat
- b) $0,6\text{--}1,5 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ - tolerancja przy narażeniu do 3 lat
- c) $1,5\text{--}5 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ - tolerancja przy narażeniu do 1 roku.

Dla PFOS i PFOA łącznie jako krytyczną wartość stężenia przyjęto $5 \mu\text{g}/\text{dm}^3$, kiedy to niezbędne jest natychmiastowe działanie celem zmniejszenia narażenia ludzi. Zalecono także, aby woda używana do przygotowywania posiłków dla niemowląt nie zawierała więcej niż $0,5 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ Σ PFOS/PFOA, i aby kobiety ciężarne nie piły regularnie zanieczyszczonej wody. W przypadku długotrwałego narażenia komisja wyznaczyła również wartość bezpieczną na poziomie do $0,3 \mu\text{g}/\text{dm}^3$. Podobne zalecenia jak w Niemczech wydał Inspektorat ds. Jakości Wody Pitnej (*Drinking Water Inspectorate*) w Wielkiej Brytanii (Tabela III) [3].

W badaniach własnych ocenę zagrożenia ze strony PFCs zawartych w wodzie pitnej dokonano w oparciu o najbardziej restrykcyjne przepisy wyznaczone przez Wydział Zdrowia stanu Minnesota. Wyliczone wartości ilorazu ryzyka HQ (*Hazard Quotients*) przy narażeniu na PFOS i PFOA zestawiono w tabeli IV. Stężenia PFOS i PFOA były dużo mniejsze niż stosowne wartości progowe dla efektów szkodliwych, a dla analizowanych przypadków iloraz ryzyka (HQ) był znacznie < 1 .

WNIOSKI

Spośród oznaczanych związków perfluorowanych dominującym i zawsze obecnym w wodzie wodociągowej w kraju był PFOS, a w Japonii niemal zawsze PFOA. W innych badaniach taki stan obserwowano w wodzie powierzchniowej (Zatoka Gdańska i Zatoka Tokijska) w obu krajach. Woda pitna wodociągowa i woda mineralna w Japonii i Polsce z uwagi na względnie małe zanieczyszczenie związkami perfluorowanymi nie wydają się być istotnym źródłem ich pobrania dla ludzi w obu krajach. Żywność (m.in. ryby) i w mniejszym stopniu kurz są dla ludzi istotniejszym niż woda, ale nie jedynymi, źródłami pobrania PFCs, a duże ilości tych związków bywają w opakowaniach dla środków spożywczych.

Występowanie związków perfluorowanych jako zanieczyszczeń w środowisku przyrodniczym, wodzie pitnej, żywności i ciele człowieka jest do pewnego stopnia nowym wyzwaniem dla przedstawicieli nauk medycznych i z innych dyscyplin oraz dla administracji państwowej.

Podziękowanie. Badania wsparte finansowo w ramach projektów nr. 127/02/E-335/2008 (R 169 (T) 5278/2003) i DS/8250-4-0092-8.

P. Rostkowski, S. Taniyasu, N. Yamashita, J. Falandysz

ZWIĄZKI PERFLUOROWANE W WODZIE PITNEJ

Streszczenie

W badaniach pilotowych oznaczono zawartość związków perfluorowanych takich jak: sulfonian perfluorobutanu (PFBS), sulfonian perfluoroheksanu (PFHS), sulfonian perfluorooktanu (PFOS), sulfonamid perfluorooktanu (PFOSA), kwas perfluoroheksanowy (PFHxA), kwas perfluoroheptanowy (PFHpA), kwas perfluorooktanowy (PFOA), kwas perfluorononanowy (PFNA), kwas perfluorodekanowy (PFDA), kwas perfluorotetradekanowy (PFTeDA), kwas perfluoroheksadekanowy (PFHxDA) i kwas perfluorooktadekanowy (PFOcDA) w japońskich i polskich gatunkach wody mineralnej butelkowanej oraz w pitnej wodzie wodociągowej. Butelkowana woda mineralna w obu krajach zawierała ultratrace ilości niektórych związków perfluorowanych, a większe zanieczyszczenie cechowało wodę wodociągową. Stężenia PFOS i PFOA były dużo mniejsze niż stosowne wartości progowe dla efektów szkodliwych, a dla analizowanych przypadków iloraz ryzyka (HQ) był znacznie < 1.

J. Rostkowski, S. Taniyasu, N. Yamashita, J. Falandysz

PERFLUORINATED COMPOUNDS IN POTABLE WATER

Summary

In a pilot study perfluorinated compounds such as perfluorobutane sulfonate (PFBS), perfluorohexane sulfonate (PFHS), perfluorooctane sulfonate (PFOS), perfluorooctane sulfonamide (PFOSA), perfluorohexanoic acid (PFHxA), perfluoroheptanoic acid (PFHpA), perfluorooctanoic acid (PFOA), perfluorononanoic acid (PFNA), perfluorodecanoic acid (PFDA), perfluorotetradecanoic acid (PFTeDA), perfluorohexadecanoic acid (PFHxDA) and perfluorooctadecanoic acid (PFOcDA) have been determined in the Japanese and Polish brands of bottled mineral water and in tap water. Bottled mineral water from both countries contained ultratrace amounts of some perfluorinated compounds, and higher degree of contamination showed tap water. PFOS and PFOA concentrations were much below threshold level for toxic effects, and Hazard Quotient (HQ) was much < 1.

PIŚMIENNICTWO

1. *Betts K. S.*: Perfluoroalkyl acids: what is the evidence telling us? *Environ Health Perspect.* 2007, 115, A250-A256.
2. C&EN PFOA Drinking Water Standard Lowered. <http://pubs.acs.org/cen/news/84/i48/8448PFOA.html>.
3. DWI, Guidance on the Water Supply (Water Quality) Regulations 2000/01 specific to PFOS (perfluorooctane sulphonate) and PFOA (perfluorooctanoic acid) concentrations in drinking water. In Inspectorate, D. W., Ed. *Drinking Water Inspectorate: London, 2007.*
4. *Emmett E. A., Shofer F. S., Zhang H., Freeman D., Desai C., Shaw L. M.*: Community exposure to perfluorooctanoate: Relationships between serum concentrations and exposure sources. *J. Occup. Environ. Med.* 2006, 48, 759-770.
5. EPA. Hazard assessment of perfluorooctanoic acid and its salts; U.S. Environmental Protection Agency, 2002, 1-107.

6. *Falandysz J., Taniyasu S., Gulkowska A., Yamashita N., Schulte-Oehlmann U.*: Is fish a major source of fluorinated surfactants and repellents in humans living on the Baltic Coast? *Environ. Sci. Technol.* 2006, 40, 748-751
7. *Falandysz J., Taniyasu S., Yamashita N., Jecek L., Rostkowski P., Gulkowska A., Mostrag A., Walczykiewicz B., Zegarowski L., Zalewski K.*: Związki perfluorowane w środowisku przyrodniczym, żywności i organizmie człowieka. *Roczn. PZH.* 2006, 57, 113-24.
8. *Falandysz J., Taniyasu S., Yamashita N., Rostkowski P., Zalewski K., Kannan K.*: Perfluorinated compounds in some terrestrial and aquatic wildlife species from Poland. *J Environ. Sci. Health.* 2007, A42, 715-719.
9. *Harada K., Saito N., Sasaki K., Inoue K., Koizumi A.*: Perfluorooctane sulfonate contamination of drinking water in the Tama River, Japan: Estimated effects on resident serum levels. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 2003, 71, 31-36
10. *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., Aldoust K. M.*: Perfluorooctanesulfonate and related fluorochemicals in human blood from several countries. *Environ. Sci. Technol.* 2004, 38, 4489-4495
11. *Kannan K., Corsolini S., Falandysz J., Oehme G., Focardi S., Giesy J. P.*: Perfluorooctanesulfonate and related fluorinated hydrocarbons in marine mammals, fishes, and birds from coasts of the Baltic and the Mediterranean Seas. *Environ. Sci. Technol.* 2002, 36, 3210-3216
12. *Kissa E.*: *Fluorinated surfactants and repellents*. Marcel Dekker, Inc.: New York, 2005.
13. *Lange F. T., Schmidt, C., Brauch, H.-J.*: Perfluoroalkylcarboxylates and -sulfonates. *Emerging Contaminants for Drinking Water Supplies? RIWA – the Association of River Water Companies*: 2006.
14. *Loos R., Wollgast J., Huber T., Hanke G.*: Polar herbicides, pharmaceutical products, perfluorooctanesulfonate (PFOS), perfluorooctanoate (PFOA), and nonylphenol and its carboxylates and ethoxylates in surface and tap waters around Lake Maggiore in Northern Italy. *Anal. Bioanal. Chem.* 2007, 387, 1469-1478
15. MDH Health officials issue new health guidelines for PFOA, PFOS; reiterate protective advice on PFBA. <http://www.health.state.mn.us/news/pressrel/pfc030107.html>
16. OECD. Hazard assessment of perfluorooctane sulfonate (PFOS) and its salts. Organisation for Economic Co-operation and Development: 2002; pp 1- 362.
17. OECD Preliminary lists of pfos, pfas, pfoa and related compounds and chemicals that may degrade to PFCA. Environment Directorate, Organization for Economic Co-operation and Development, Paris, 2006, 194
18. *Skutlarek D., Exner M., Farber H.*: Perfluorinated surfactants in surface and drinking waters. *Environ. Sci. Pollut. Res. Int.* 2006, 13, 299-307
19. *Struciński P., Góralczyk K., Ludwicki J.K., Czaja K., Hernik A., Korcz W.*: Poziomy wybranych insektycydów chloroorganicznych, polichlorowanych bifenyli, ftalanów i perfluorowanych związków alifatycznych we krwi – badanie WWF. *Roczn. PZH.* 2006, 57, 99-112.
20. *Taniyasu S., Kannan K., So M. K., Gulkowska A., Sinclair E., Okazawa T., Yamashita N.*: Analysis of fluorotelomer alcohols, fluorotelomer acids, and short- and long-chain perfluorinated acids in water and biota. *J. Chromatogr. A.* 2005, 1093, 89-97.
21. TWK Vorläufige Bewertung von Perfluorierten Tensiden (PFT) im Trinkwasser am Beispiel ihrer Leitsubstanzen Perfluorooctansäure (PFOA) und Perfluorooctansulfonsäure (PFOS); Trinkwasserkommission des Bundesministeriums für Gesundheit, 2006.

Otrzymano: 7.05.2008r.

Akceptowano: 15.07.2008 r.